

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月24日  
Date of Application:

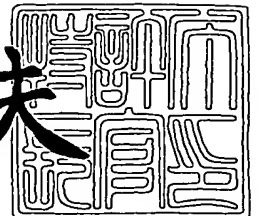
出願番号 特願2003-045394  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-045394]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2003年 9月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3075766

6278

【書類名】 特許願

【整理番号】 DSG02598

【提出日】 平成15年 2月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 5/44  
G03C 7/42

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 川嶋 宏毅

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073210

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 信昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102426

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

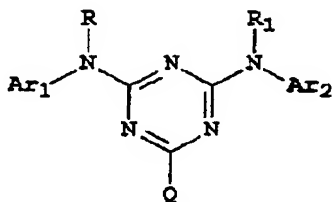
【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物及びこれを用いる処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のアミノポリカルボン酸鉄錯体、少なくとも 1 種のチオ硫酸塩、及び下記一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含むシングルパート構成のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物であって、該濃縮組成物中の前記鉄錯体の Fe [II] 価比率が 50 モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

【化 1】

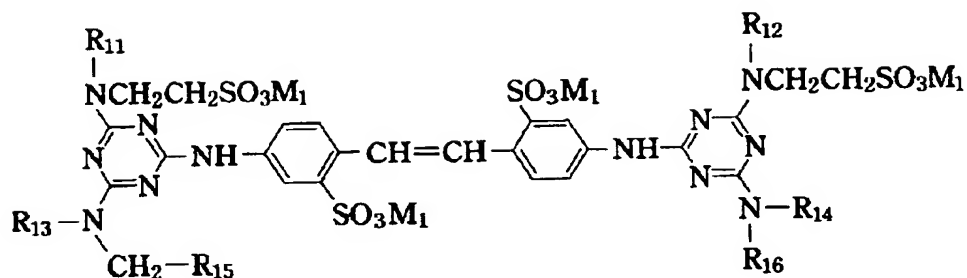
一般式 (I)



〔上式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は独立に芳香族基の一方もしくは両方に少なくとも 2 個の可溶化基を含んでなる炭素環式基または複素環式基であり、Q は水素、ヒドロキシ、チオール、カルボキシ、スルホ、-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> 基、-OR<sub>2</sub> 基、またはハロ基であり、R および R<sub>1</sub> は独立に水素、1～3 個の炭素原子を有するアルキル基、または 1～3 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基であり、そして R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は独立に水素、アルキル基、またはフェニル基である。〕

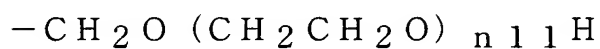
## 【化 2】

## 一般式 (I I)



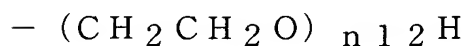
〔式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、 $R_{15}$ は少なくとも1つの不斉炭素有するアルキル基または下記の一般式 (I I-a) で表わされる基を表わし、 $R_{16}$ は少なくとも1つの不斉炭素有するアルキル基または下記の一般式 (I I-b) で表わされる基を表わし、 $M_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基またはピリジニウム基を表わす。 $R_{13}$ と $R_{15}$ 、 $R_{14}$ と $R_{16}$ は互いに結合して環を形成してもよい。〕

## 一般式 (I I-a)



式中、 $n_{11}$ は1～3の整数を表わす。

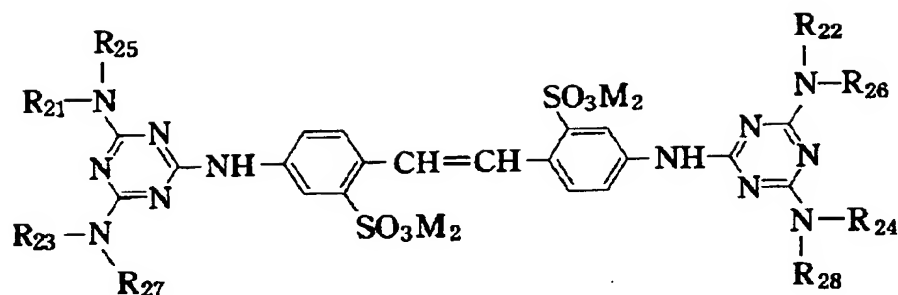
## 一般式 (I I-b)



式中、 $n_{12}$ は2～4の整数を表わす。

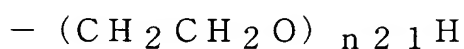
## 【化 3】

一般式 (I I I)



〔式中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>はそれぞれ独立に少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (I I I - a) で表わされる基を表わし、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>はそれぞれ独立に少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基を表わし、M<sub>2</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基またはピリジニウム基を表わす。R<sub>21</sub>とR<sub>25</sub>、R<sub>22</sub>とR<sub>26</sub>、R<sub>23</sub>とR<sub>27</sub>、R<sub>24</sub>とR<sub>28</sub>は互いに結合して環を形成してもよい。〕

一般式 (I I I - a)

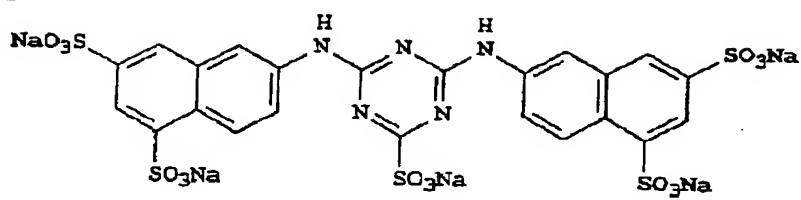


式中、n<sub>2</sub>は2～4の整数を表わす。

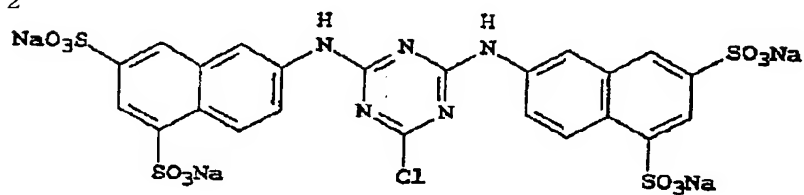
【請求項 2】 少なくとも1種のアミノポリカルボン酸鉄錯体、少なくとも1種のチオ硫酸塩、及び下記の化合物 I - 1 ～ I - 17 より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むシングルパート構成のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物であって、該濃縮組成物中の前記鉄錯体の Fe [I I] 価比率が50モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

## 【化 4】

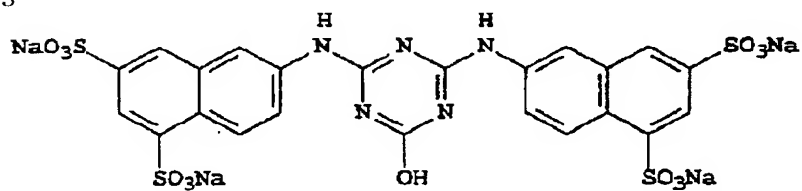
化合物 1-1



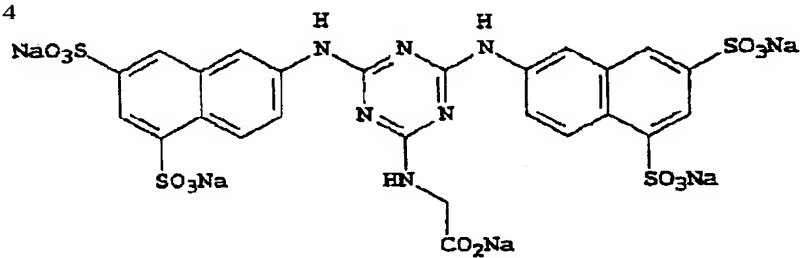
化合物 1-2



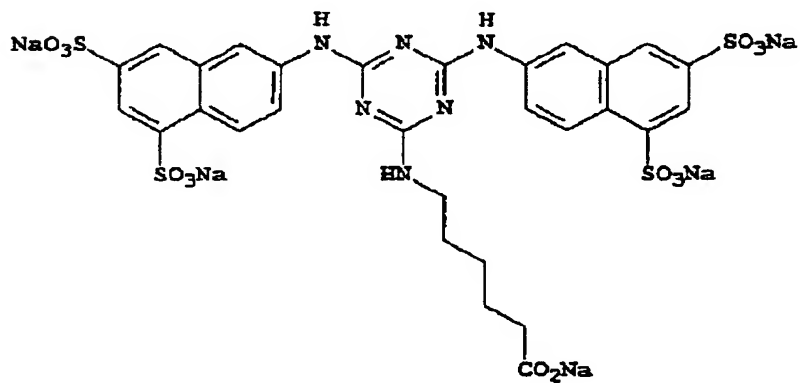
化合物 1-3



化合物 1-4

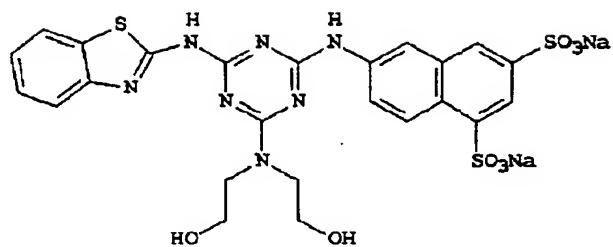


化合物 1-5

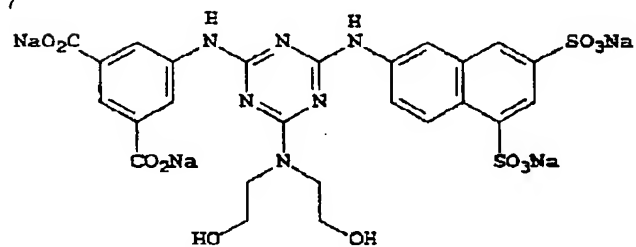


【化 5】

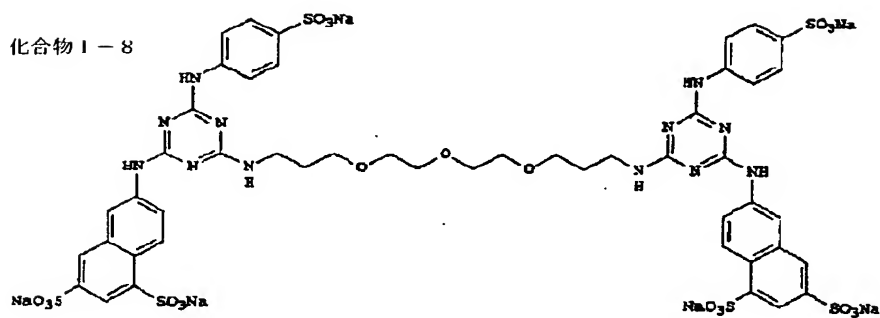
化合物 1-6



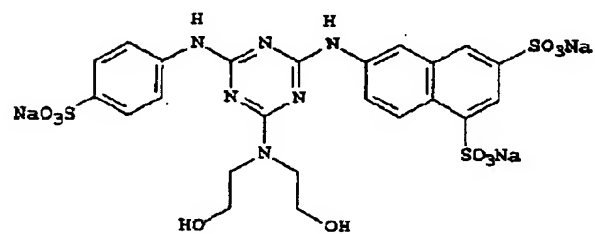
化合物 I-7



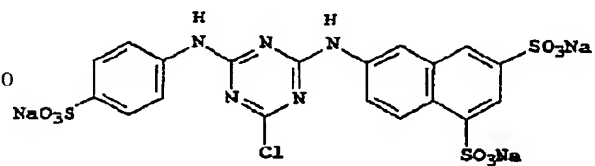
化合物 1-8



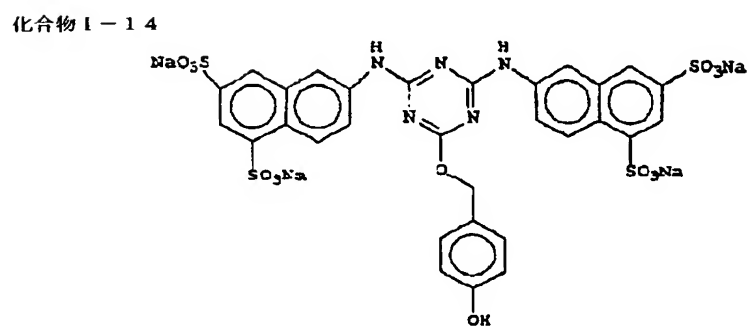
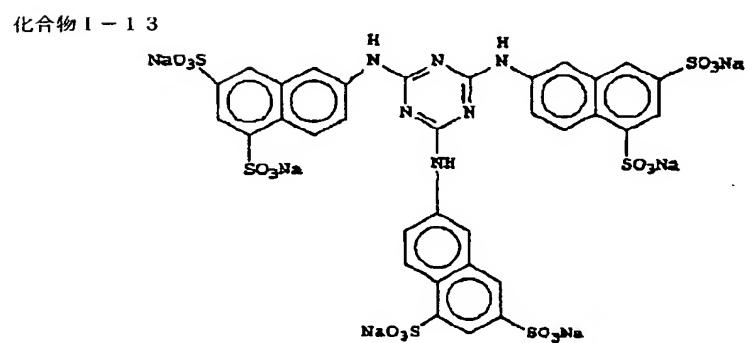
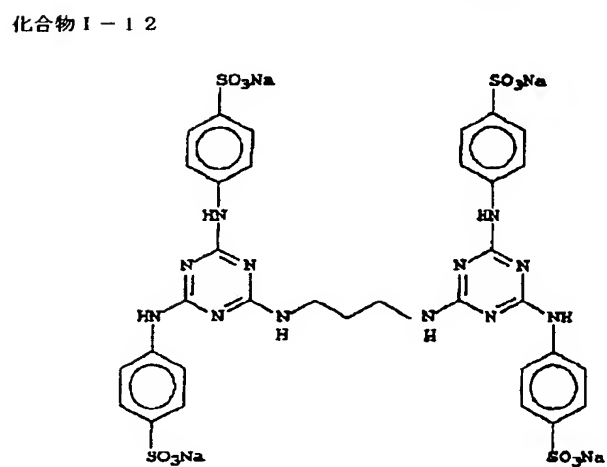
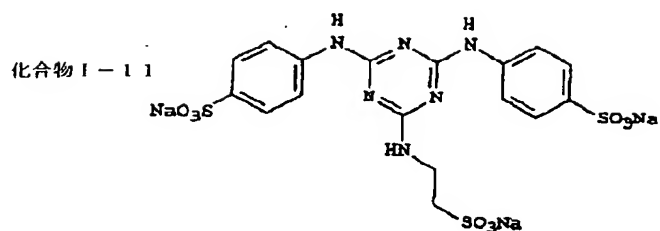
化合物 I - 9



化合物 1-10



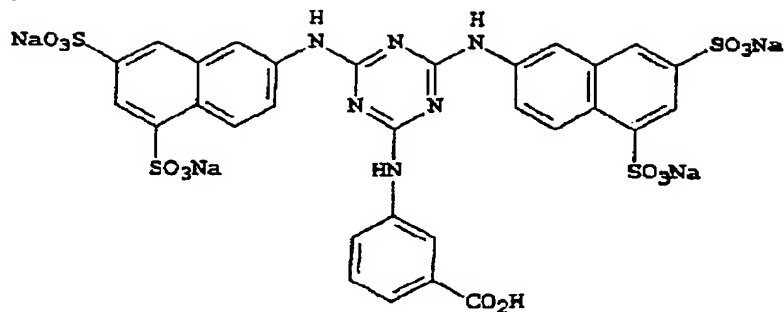
## 【化 6】



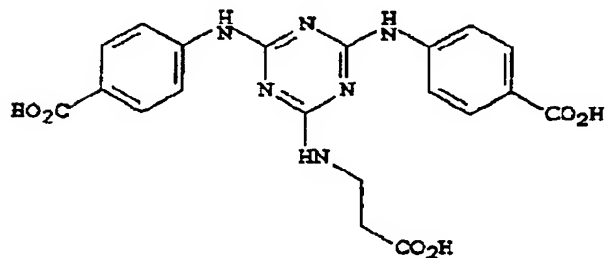


## 【化 7】

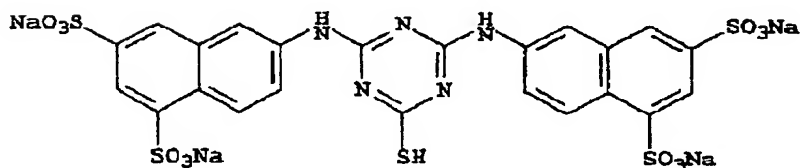
化合物 1-15



化合物 1-16



化合物 1-17



【請求項 3】 前記濃縮組成物の pH が 4 ～ 7 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

【請求項 4】 前記濃縮組成物が、硝酸塩を含有することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

【請求項 5】 前記濃縮組成物が、アミノポリカルボン酸鉄錯体に対して 5 ～ 10 モル%に相当する硝酸塩を含有することを特徴とする請求項 4 に記載のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の漂白定着濃縮組成物を用いて処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項 7】 像様露光したカラー用ハロゲン化銀写真感光材料を漂白定着処理する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、前記漂白定着処理工程に用いる漂白定着液に対し、請求項 1～5 のいずれかに記載の漂白定着濃縮組成物に水を加えて希釈混合することにより調整される液を補充液として補充することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、感光材料、感材ということもある。）用漂白定着濃縮組成物及びそれを用いる処理方法に関する。特に、本発明は、長期に高温状態に保管されることによって劣化した漂白定着濃縮組成物を用いて連続処理した後の感光材料に発生するエッジ汚染現象の抑制に優れた濃縮組成物及びそれを用いる処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

感光材料の画像形成方法は、感光材料を可視光に像様露光させた後、湿式の現像処理をほどこすことにより行われる。カラー感材の場合、この現像処理の工程は、通常、1 種以上の現像主薬で画像色素を生成する発色現像工程、感光材料中の金属銀を銀イオンに酸化する漂白工程、感光材料中の残留銀イオンを溶出させ除去する定着工程、および色素画像を安定化する安定化工程を有する。処理方法によっては、このうち漂白工程と定着工程を同時に行う漂白定着工程を採用することもある。

【0003】

近年、いわゆるミニラボ店で使用される小型自動現像機であるミニラボ機を用いた処理における漂白定着工程には、漂白剤としてアミノポリカルボン酸が配位した第 2 鉄錯体、定着剤としてチオ硫酸塩が含まれている漂白定着液が使用されている。この漂白定着液は、感光材料の処理を続けていくと液が疲労し十分な性能が得られなくなってくる。このため、ミニラボ機では、濃縮された液体の状態です市販されている濃縮組成物包装体（濃縮キット）及び希釈水をタンク内に所定

量入れ、希釈したものを補充液とし感光材料の処理量に応じた必要量を漂白定着液に補充するといった方式が採用されている。

【0004】

又、近年は、迅速処理化の要請に応じると共に、地球自然環境に配慮し且つ廃液処理コストを押さえるために補充量の低減が進んできた。このため、感光材料中に可視光の波長の光に感光性を持たせるために添加される分光増感色素が、本来、現像処理工程において処理液中に十分に溶出し除去されねばならないが、溶出不十分となり感光材料中に残存してしまった結果、感光材料の端部（エッジ）を汚染するエッジ汚染を引き起こすトラブルがしばしば市場で発生することがあった。このため、低補充、迅速処理においても、エッジ汚染のようなトラブルを引き起こさないようにする対策が望まれていた。

【0005】

このような感光材料中の分光増感色素の残留が原因によって引き起こされる感光材料の汚染については、これまでもいくつかの解決策が提案されて来ている。

【0006】

例えば、現像処理後の感光材料中に残留する増感色素に起因するステインを低減する化合物としてジアミノスチルベンスルホン酸系化合物を含有する処理剤組成物を用いること（特許文献1参照）や、トリアジン系化合物を含有する処理剤組成物を用いること（特許文献2参照）が知られている。

【0007】

しかしながらこれらの化合物を添加しただけでは、残留色素による感光材料の汚染、特にエッジ汚染の問題の解決には不十分であった。つまり、漂白定着濃縮組成物は、今日、全世界のミニラボで使用されており、ありとあらゆる気候環境下で使用されることが想定された製品であるが、特に高温な地域で使用される場合、長期間に亘り保管された後、希釈して補充液とし、連続処理に用いられた場合、エッジ汚染の問題が顕著に現れることが判明した。

【0008】

【特許文献1】特開2001-281823

【特許文献2】特開2001-174957

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、迅速処理、低補充化された現像処理工程において発生してしまう感光材料中に残留する分光増感色素による汚染トラブル、特に、高温下での長期保存により劣化した漂白定着用濃縮組成物を用いて現像処理を行ったときに発生するエッジ汚染の発生を効果的に抑制することが第1の目的であり、そして、連続処理安定性に優れ、且つ長期保存安定性に優れた漂白定着濃縮組成物およびそれを用いる処理方法を提供することが第2の目的である。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

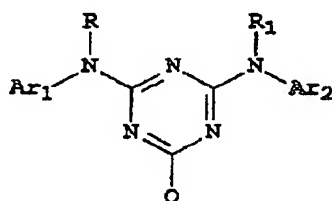
本発明の上記課題は、以下の構成によって達成された。

1. 少なくとも1種アミノポリカルボン酸鉄錯体、少なくとも1種のチオ硫酸塩、及び下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むシングルパート構成のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物であって、該濃縮組成物中の前記鉄錯体のFe [II] 価比率が50モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

## 【0011】

## 【化8】

一般式(I)



## 【0012】

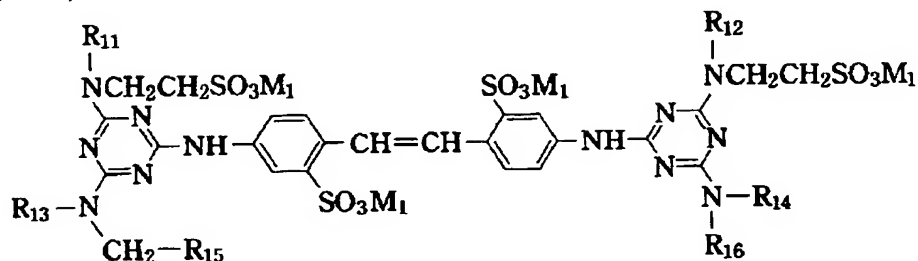
〔上式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は独立に芳香族基の一方もしくは両方に少なくとも2個の可溶化基を含んでなる炭素環式基または複素環式基であり、Qは水素、ヒドロキシ、チオール、カルボキシ、スルホ、-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>基、-OR<sub>2</sub>基、またはハロ基であり、RおよびR<sub>1</sub>は独立に水素、1～3個の炭素原子を有するア

ルキル基、または1～3個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基であり、そしてR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は独立に水素、アルキル基、またはフェニル基である。]

## 【0013】

## 【化9】

一般式 (I I)

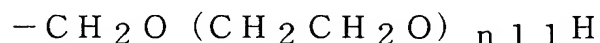


## 【0014】

[式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、R<sub>15</sub>は少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (I I-a) で表わされる基を表わし、R<sub>16</sub>は少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (I I-b) で表わされる基を表わし、M<sub>1</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基またはピリジニウム基を表わす。R<sub>13</sub>とR<sub>15</sub>、R<sub>14</sub>とR<sub>16</sub>は互いに結合して環を形成してもよい。]

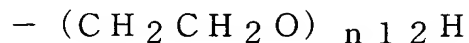
## 【0015】

一般式 (I I-a)



式中、n<sub>11</sub>は1～3の整数を表わす。

一般式 (I I-b)

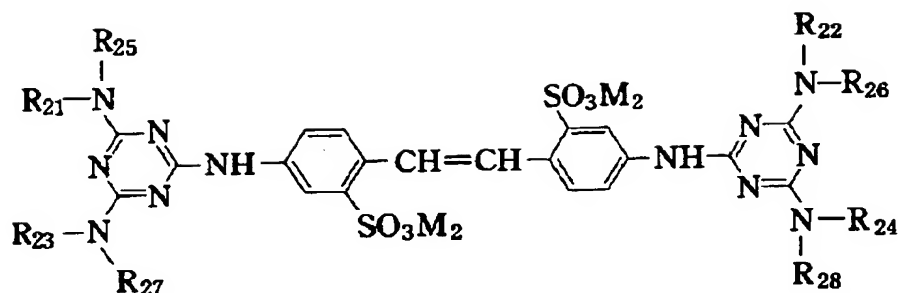


式中、n<sub>12</sub>は2～4の整数を表わす。

## 【0016】

## 【化10】

一般式 (III)

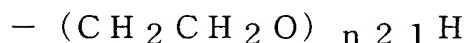


## 【0017】

〔式中、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ はそれぞれ独立に少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (III-a) で表わされる基を表わし、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ はそれぞれ独立に少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基を表わし、 $M_2$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基またはピリジニウム基を表わす。 $R_{21}$ と $R_{25}$ 、 $R_{22}$ と $R_{26}$ 、 $R_{23}$ と $R_{27}$ 、 $R_{24}$ と $R_{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。〕

## 【0018】

一般式 (III-a)



式中、 $n_2$ は2～4の整数を表わす。

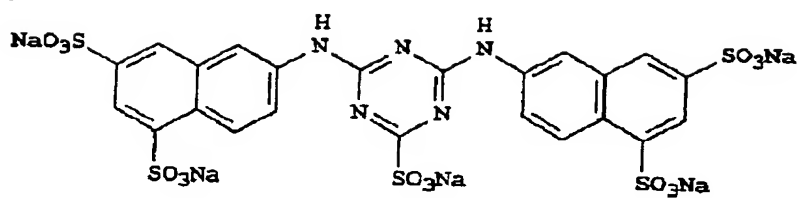
## 【0019】

2. 少なくとも1種のアミノポリカルボン酸鉄錯体、少なくとも1種のチオ硫酸塩、及び下記の化合物 I-1～I-17より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むシングルパート構成のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物であって、該濃縮組成物中の前記鉄錯体の Fe [I] 価比率が50モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

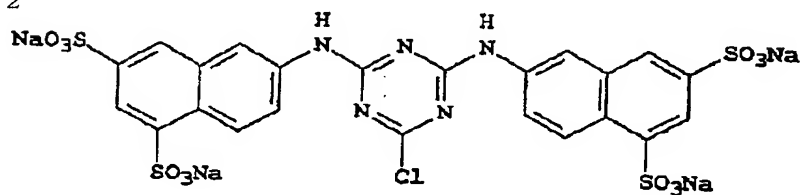
## 【0020】

## 【化 11】

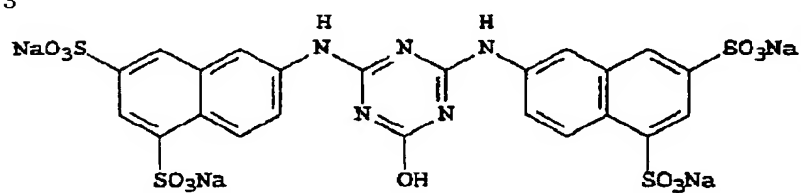
化合物 1-1



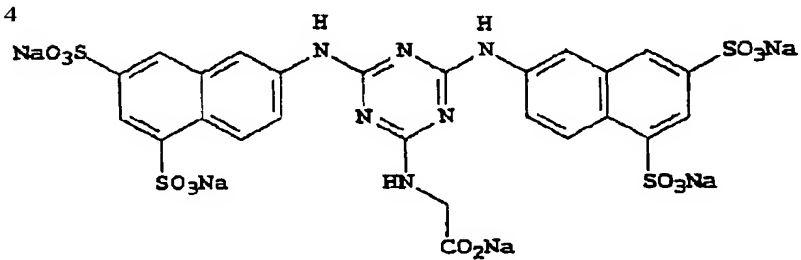
化合物 1-2



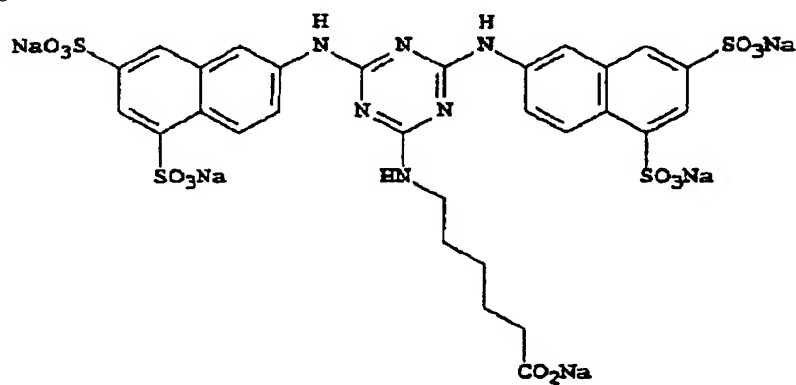
化合物 1-3



化合物 1-4



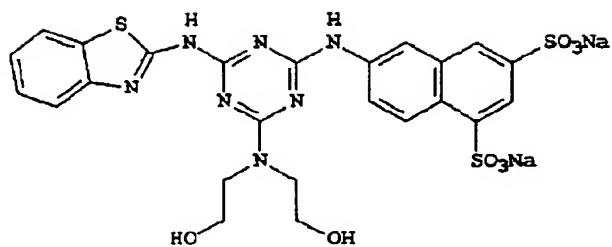
化合物 1-5



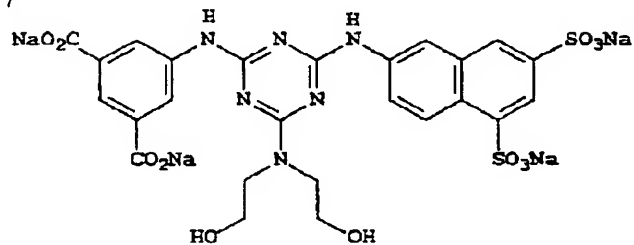
## 【0021】

## 【化 1 2】

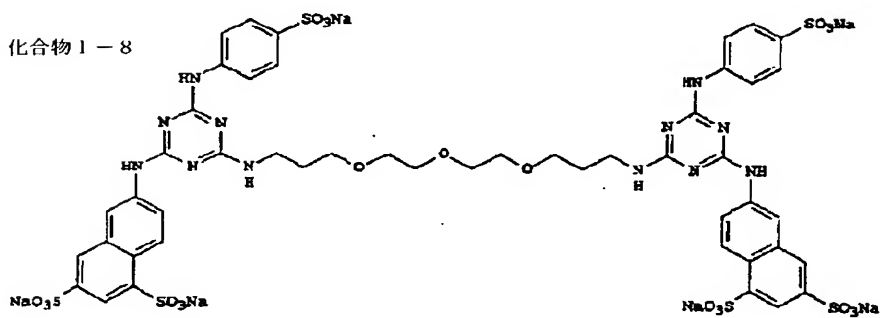
化合物 1-6



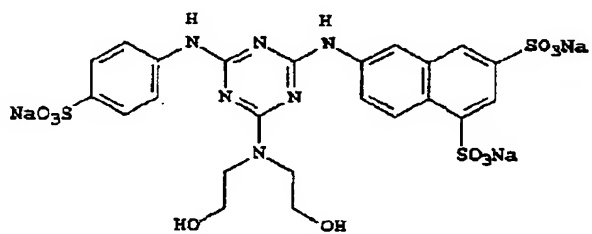
化合物 1-7



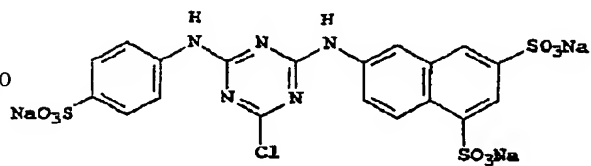
化合物 1-8



化合物 1-9



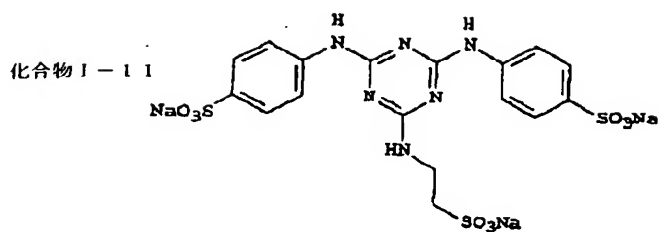
化合物 1-10



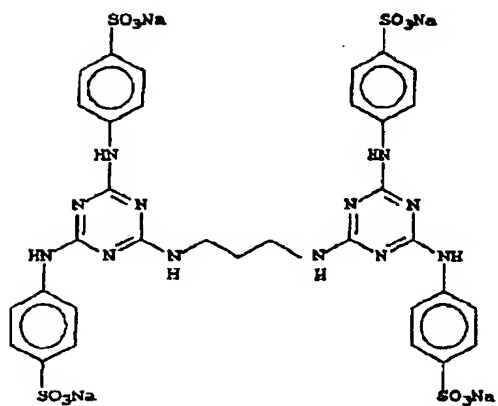


【0022】

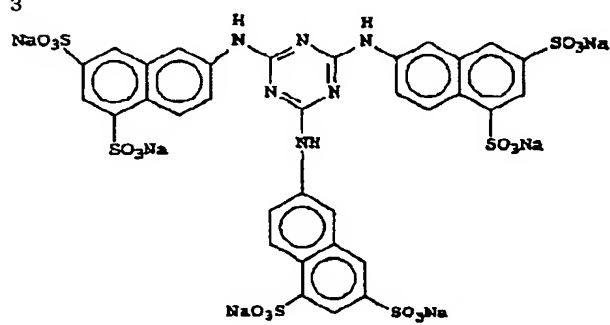
【化13】



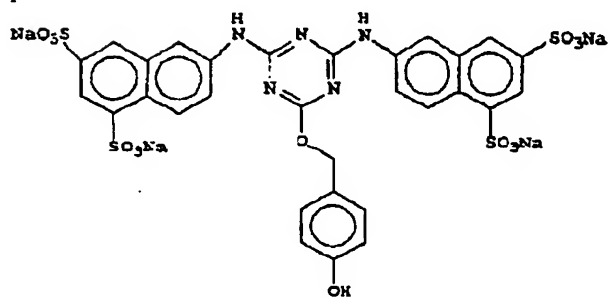
化合物 I-12



化合物 I-13



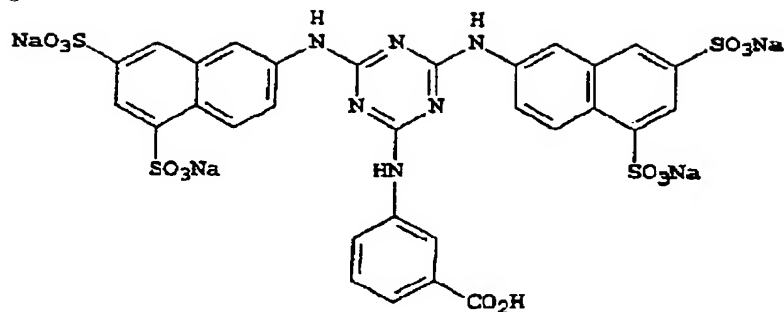
化合物 I-14



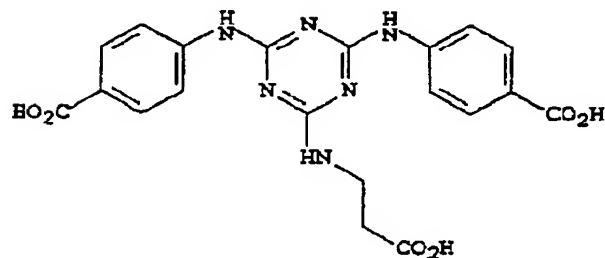
【0023】

## 【化 14】

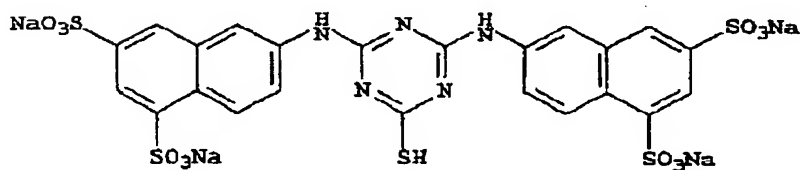
化合物 I-15



化合物 I-16



化合物 I-17



## 【0024】

3. 前記濃縮組成物の pH が 4 ～ 7 であることを特徴とする前記 1 又は 2 に記載のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

## 【0025】

4. 前記濃縮組成物が、硝酸塩を含有することを特徴とする前記 1、2 又は 3 に記載のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物。

## 【0026】

5. 前記濃縮組成物が、アミノポリカルボン酸鉄錯体に対して 5 ～ 10 モル%に相当する硝酸塩を含有することを特徴とする前記 4 に記載のハロゲン化銀写真感

光材料用漂白定着濃縮組成物。

【0027】

6. 前記1～5のいずれかに記載の漂白定着濃縮組成物を用いて処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0028】

7. 像様露光したカラー用ハロゲン化銀写真感光材料を漂白定着処理する工程を有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、前記漂白定着処理工程に用いる漂白定着液に対し、前記1～5のいずれかに記載の漂白定着濃縮組成物に水を加えて希釈混合することにより調整される液を補充液として補充することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0029】

【実施の態様】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明者は上記本発明の構成により、エッジ汚染の改善効果が顕著に発現されることを突き止めた。

【0030】

一般に、アミノポリカルボン酸鉄錯体は、化学的にFe<sup>3+</sup>の状態とFe<sup>2+</sup>の状態が存在することが知られている。そして、Fe<sup>3+</sup>の状態のアミノポリカルボン酸鉄錯体は、Fe<sup>2+</sup>の状態で存在するものに比べ、高温下での長期保存後の化学的安定性が低く、特にアミノポリカルボン酸の脱炭酸反応が起こり易く、その結果、鉄に対するアミノポリカルボン酸のキレート力が低下する。このためアミノポリカルボン酸鉄錯体の酸化力が低下してしまい、このような状態の漂白定着濃縮組成物包装体（キット）を用いて処理を行う場合、増感色素の残留によるエッジ汚染が顕著に発生してしまう。

【0031】

このような現象に対し、濃縮組成物中のアミノポリカルボン酸鉄錯体をFe<sup>2+</sup>の状態にすることでアミノポリカルボン酸の脱炭酸反応を抑制しようとしてもFe<sup>3+</sup>の状態よりは抑制されるものの完全に無くなる訳ではない。このため、全てFe<sup>2+</sup>状態に置き換えてもエッジ汚染の改善効果ははなはだ不十分である

。

## 【0032】

一方、一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物は、その化合物が発生する蛍光により残留色素による発色汚染を相殺し低減する効果を有する化合物である。しかしながら、これらの化合物は、水に対する溶解度が低いという点と、その化合物が発生する蛍光が増感色素のみならず画像色素の発色効果も低減させてしまう点から、自ずと添加する量が制限されてしまう。従って、この化合物による効果だけでは、エッジ汚染改善効果ははなはだ不十分なものとなってしまう。

## 【0033】

これらの知見を基に実験を続けた結果、Fe<sup>2+</sup> 価による改善効果に、一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物添加の改善効果を単純に足した効果が得られるに止まらず、驚くべき相乗効果が奏されることが分かった。つまり、アミノポリカルボン酸鉄錯体が、Fe<sup>2+</sup> 価の状態で存在し、脱炭酸反応抑制による酸化力を維持した処理液環境下では、一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物の増感色素残留抑制効果が著しく良好に発現し、相乗的にエッジ汚染の改善効果が得られることが、本発明者によって確認された。

## 【0034】

本発明における、鉄イオンと有機錯塩を形成する、主なアミノポリカルボン酸としてはエチレンジアミン四酢酸のアルカリ金属塩（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩）やアンモニウム塩である。キレート構造の安定、処理の迅速化からその他のアミノポリカルボン酸を含んでも良い。その他のアミノポリカルボン酸としては、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N', N'-三酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、エチルエーテルジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、フェニレンジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパノール-N,N,N', N'-四メチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N', N'-

四メチレンホスホン酸、1, 3-プロピレンジアミン-N, N, N', N'-四メチレンホスホン酸、ニトリロ二酢酸モノプロピオン酸、ニトリロモノ酢酸ジプロピオン酸、2-(ビス-カルボキシメチル-アミノ)-プロピオン酸、2-ヒドロキシ-3-アミノプロピオン酸-N, N-二酢酸、セリン-N, N-二酢酸、2-メチル-セリン-N, N-二酢酸、2-ヒドロキシメチル-セリン-N, N-二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、メチルイミノ二酢酸、N-(2-アセトアミド)-イミノ二酢酸、ニトリロトリプロピオン酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン二プロピオン酸、1, 4-ジアミノブタン四酢酸、2-メチル-1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、2-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、クエン酸及びこれらのアルカリ金属塩（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩）やアンモニウム塩などであるが、これらに限定されるものではない。また、その他のアミノポリカルボン酸を1種又は2種以上併用して用いてもよい。

#### 【0035】

エチレンジアミン四酢酸の量としては、アミノポリカルボン酸全体の量に対して80mol%以上であり、この範囲において本発明の効果が得られる。また、好ましくは実質的に100mol%であり、エチレンジアミン四酢酸の量比率が高いほど、本発明の効果をよりよく発揮する。

#### 【0036】

Fe(II)価比率を50mol%以上に達成する手段としてはアミノポリカルボン第2鉄錯体をアジチオン酸ナトリウム等の還元剤で還元しても良い。また無機鉄塩の第1鉄塩と第2鉄塩の比率を調整する事で、達成しても良い。好ましいFe(II)価比率としては80mol%以上であり、本発明の効果をよりよく発揮する。

#### 【0037】

上記第1鉄塩としては、例えば硫酸第1鉄、塩化第1鉄、シュウ酸第1鉄、酸化鉄などが挙げられ、より具体的な化合物としては、硫酸第1鉄アンモニウム、硫酸第1鉄ナトリウム、硫酸第1鉄アンモニウム、硫酸第1鉄ナトリウム、塩化第1鉄、臭化第1鉄、硫酸第1鉄、酢酸第1鉄、シュウ酸第1鉄、酸化鉄などで

ある。また、第2鉄塩としては、硝酸第2鉄、塩化第2鉄、臭化第2鉄、三硫酸鉄(III)  $3M_1$ 、硫酸鉄(III)  $M_1$  (但し、 $M_1$  はアンモニウム、カリウム、ナトリウム又は水素原子を表す) などが挙げられ、より具体的な化合物としては、硝酸第2鉄、塩化第2鉄、臭化第2鉄、三硫酸鉄(III) 三アンモニウム、三硫酸鉄(III) 三カリウム、三硫酸鉄(III) 三ナトリウム、硫酸鉄(III) カリウム、硫酸鉄(III) ナトリウム、硫酸鉄(III) アンモニウム等を挙げる事ができる。

#### 【0038】

また、本発明における配位子としてのアミノポリカルボン酸と鉄イオンとのmol比率はキレート構造の安定性及び本発明の効果の観点から、1:1.01~1:1.1である事が好ましく。より好ましくは1:1.01~1:1.06である。また、漂白定着濃縮組成物1リットルあたりの鉄イオンの量は溶解性の観点から、0.5mol~4.0molであり、好ましくは0.5mol/L~3.0mol/Lである。

#### 【0039】

本発明に係る漂白定着濃縮組成物に使用される定着剤としては、公知の定着剤を特別の制限なく使用でき、例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどチオ硫酸塩のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩等である。

#### 【0040】

チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩を併用しても良い。

#### 【0041】

また、溶解性の点からチオ硫酸塩の中では、特にチオ硫酸アンモニウム塩が好ましい。また漂白定着濃縮組成物1リットルあたりの定着剤の量は、0.5~5.0molが好ましく、更に好ましくは0.5~3.0molの範囲である。漂白定着濃縮組成物には、定着促進などの目的で副次的に他のハロゲン化銀溶解剤を加えてもよい。副次的に添加できる適当なハロゲン化銀溶解剤は、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素、エチレンチオ尿素などのチオ尿素類などの水溶性

ハロゲン化銀溶解剤であり、これらを 1 種又は 2 種以上添加することができる。

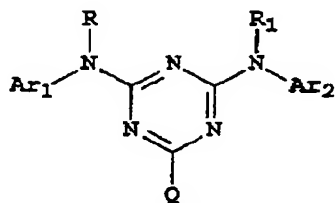
【0042】

本発明における漂白定着濃縮組成物は、下記一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴としている。この化合物は、処理後の感光材料中の残留色素による汚染を防止する目的で添加され、相乗効果を発揮する。

【0043】

【化15】

一般式 (I)



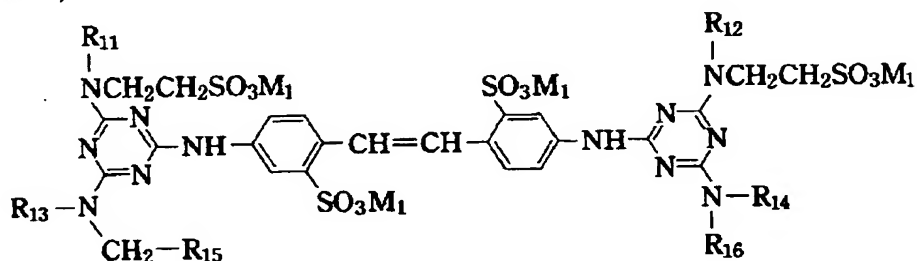
【0044】

[上式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は独立に芳香族基の一方もしくは両方に少なくとも 2 個の可溶化基を含んでなる炭素環式基または複素環式基であり、Q は水素、ヒドロキシ、チオール、カルボキシ、スルホ、-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> 基、-OR<sub>2</sub> 基、またはハロ基であり、R および R<sub>1</sub> は独立に水素、1～3 個の炭素原子を有するアルキル基、または 1～3 個の炭素原子を有するヒドロキシルアルキル基であり、そして R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は独立に水素、アルキル基、またはフェニル基である。]

【0045】

【化16】

一般式 (II)

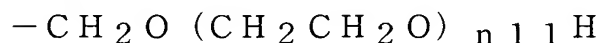


【0046】

〔式中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、 $R_{15}$ は少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (I I - a) で表わされる基を表わし、 $R_{16}$ は少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (I I - b) で表わされる基を表わし、 $M_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基またはピリジニウム基を表わす。 $R_{13}$ と $R_{15}$ 、 $R_{14}$ と $R_{16}$ は互いに結合して環を形成してもよい。〕

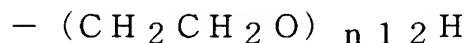
## 【0047】

一般式 (I I - a)



式中、 $n_{11}$ は1～3の整数を表わす。

一般式 (I I - b)

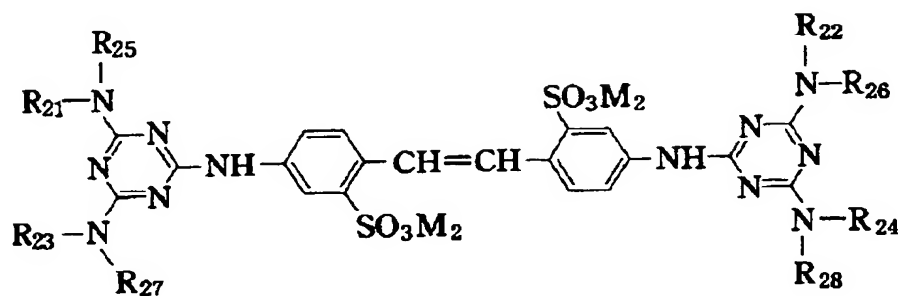


式中、 $n_{12}$ は2～4の整数を表わす。

## 【0048】

## 【化17】

一般式 (I I I)



## 【0049】

〔式中、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ はそれぞれ独立に少なくとも1つの不斉炭素を有するアルキル基または下記の一般式 (I I I - a) で表わされる基を表わし、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ はそれぞれ独立に少なくとも1つの不斉炭素を有す



るアルキル基を表わし、 $M_2$  は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基またはピリジニウム基を表わす。 $R_{21}$  と  $R_{25}$ 、 $R_{22}$  と  $R_{26}$ 、 $R_{23}$  と  $R_{27}$ 、 $R_{24}$  と  $R_{28}$  は互いに結合して環を形成してもよい。]

**【0050】**

一般式 (I I I - a)

—  $(CH_2CH_2O)_{n_2}H$

式中、 $n_2$  は 2 ～ 4 の整数を表わす。

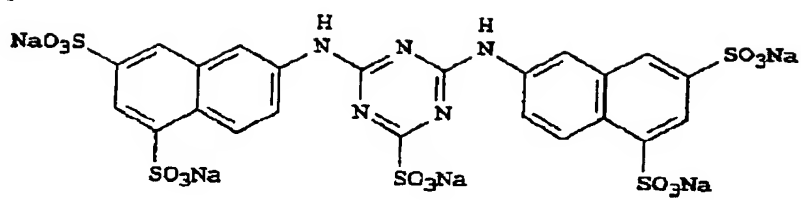
**【0051】**

以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

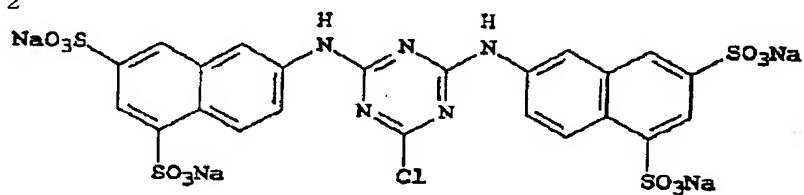
**【0052】**

## 【化 18】

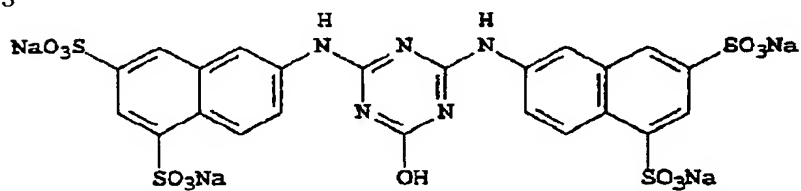
化合物 1-1



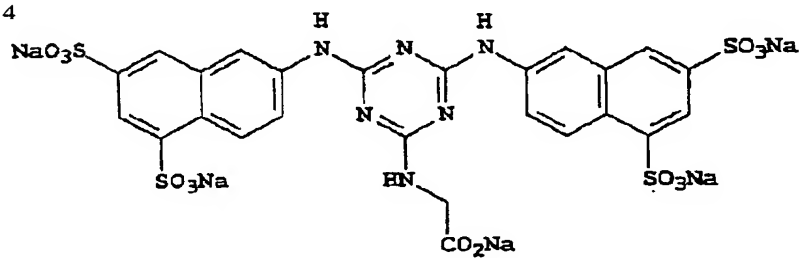
化合物 1-2



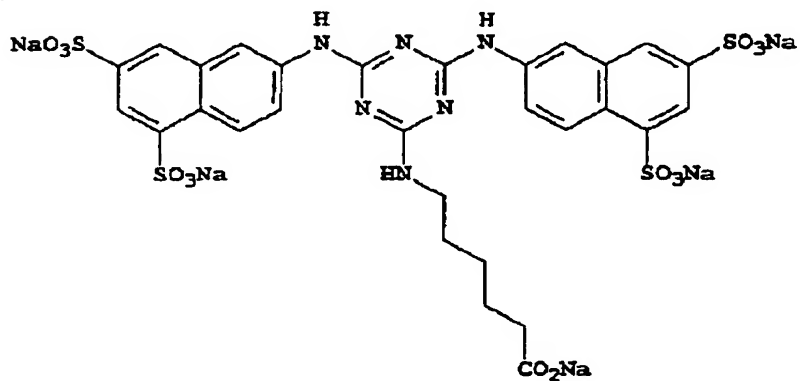
化合物 1-3



化合物 1-4



化合物 1-5

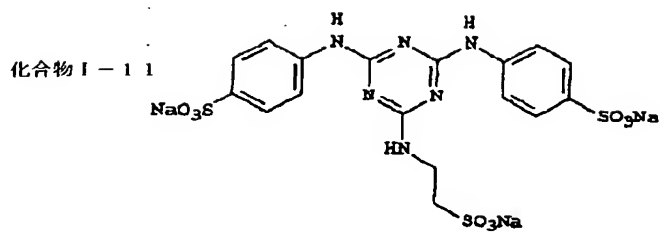


【0053】

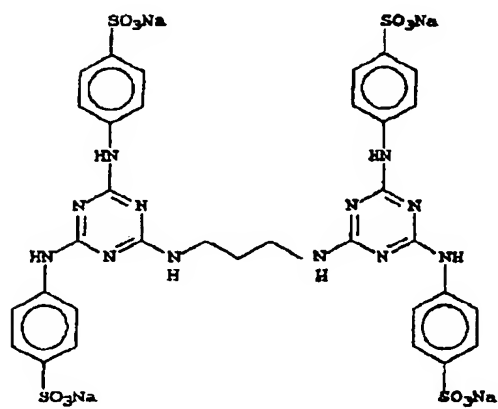


【0054】

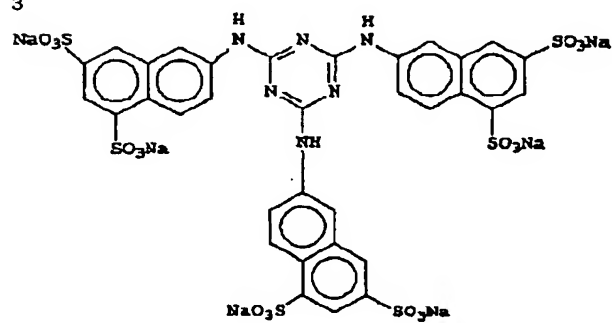
【化20】



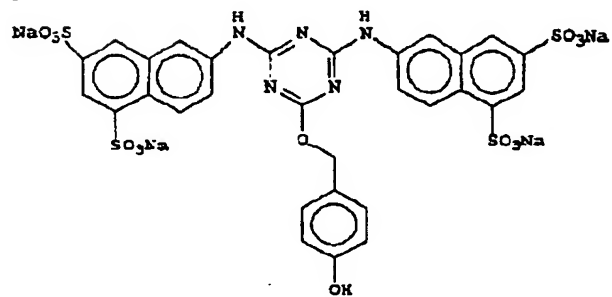
化合物 I-12



化合物 I-13



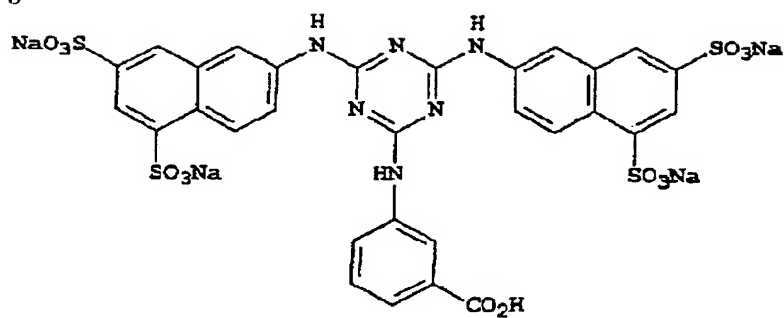
化合物 I-14



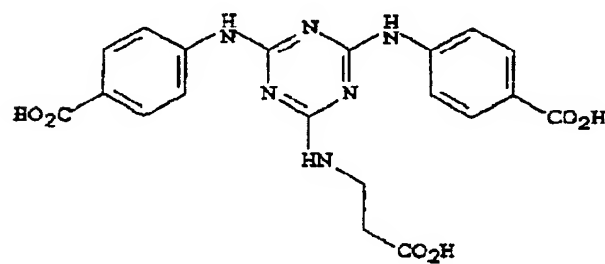
【0055】

## 【化 21】

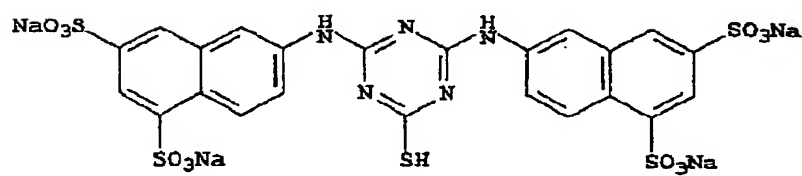
化合物 1-15



化合物 1-16

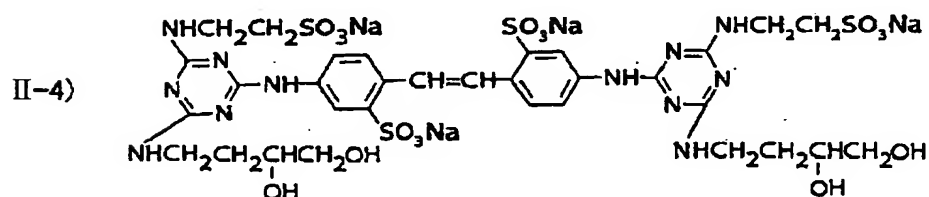
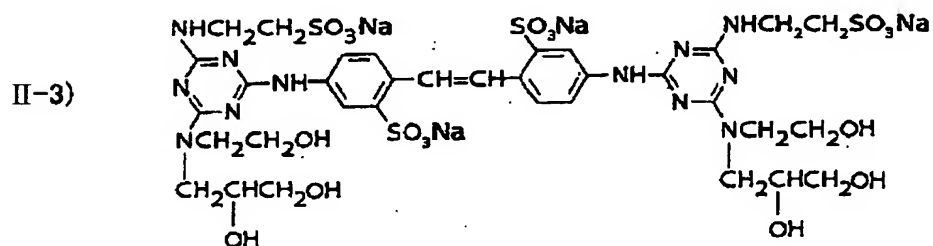
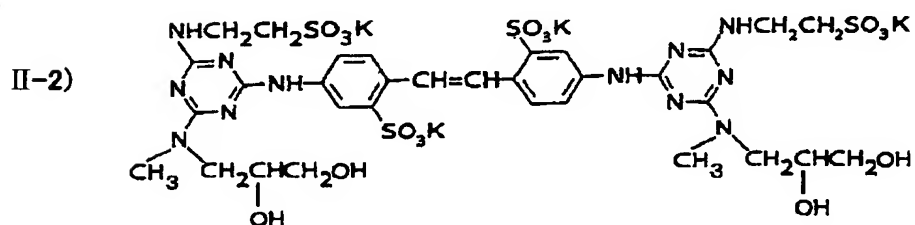
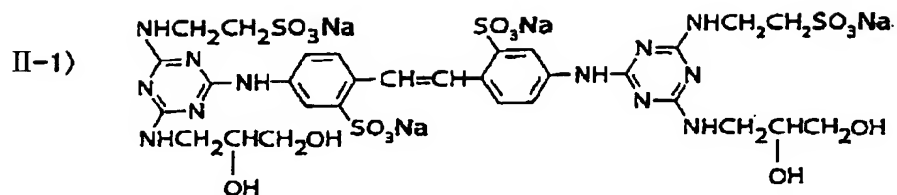


化合物 1-17



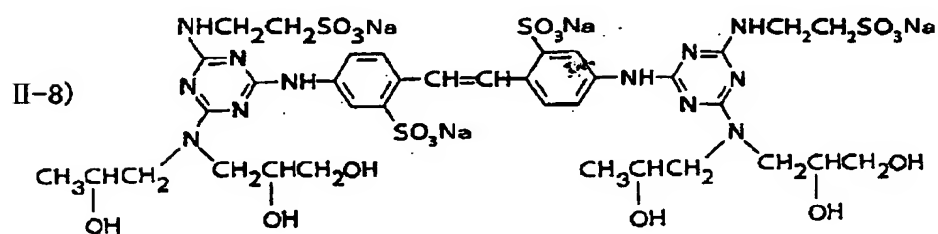
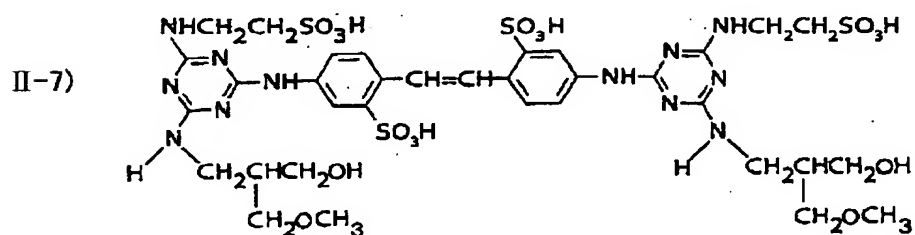
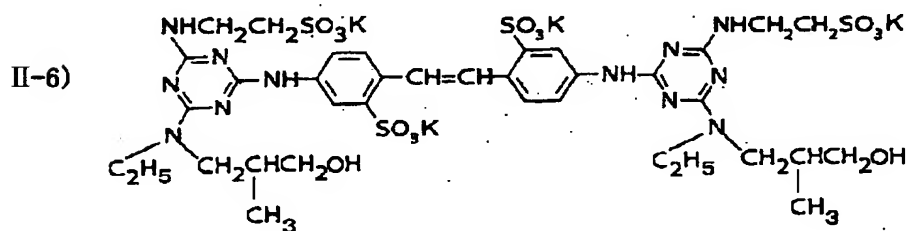
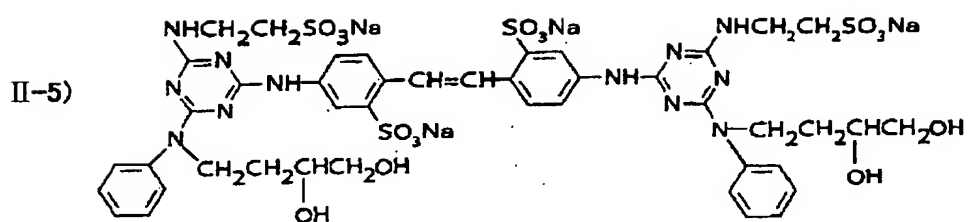
## 【0056】

## 【化 2 2】



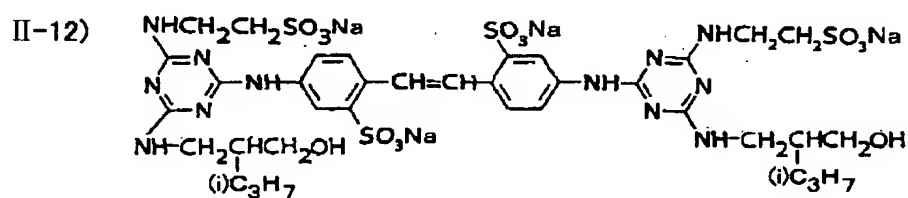
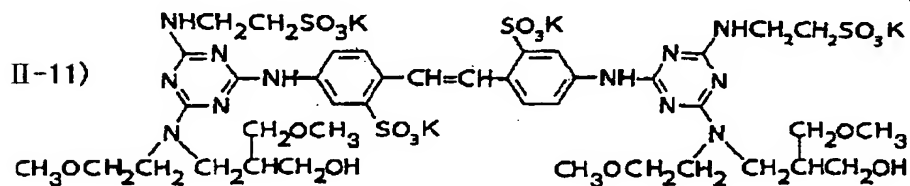
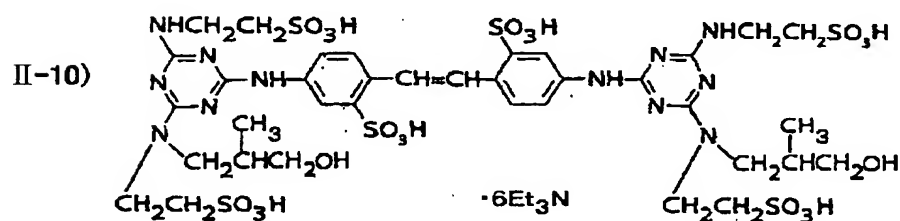
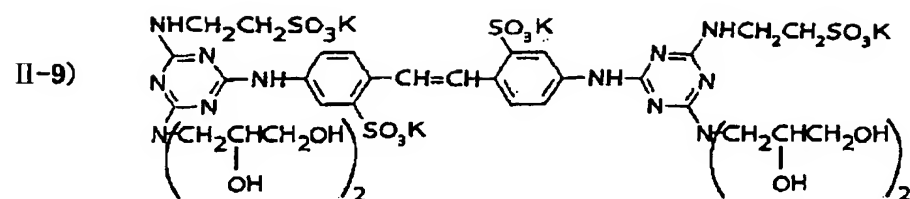
## 【0057】

【化 2 3】



【0058】

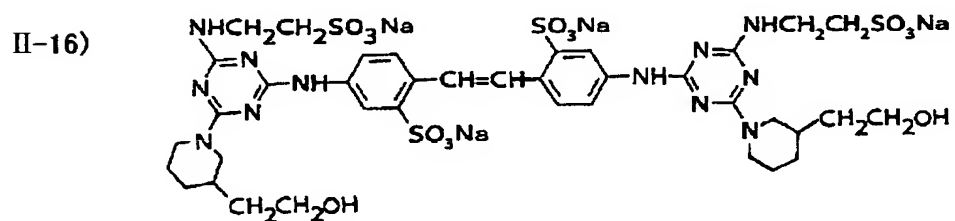
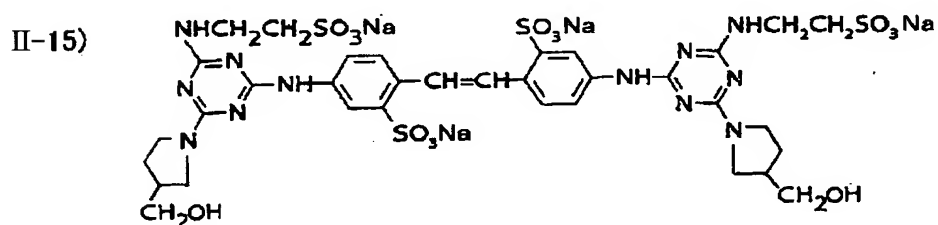
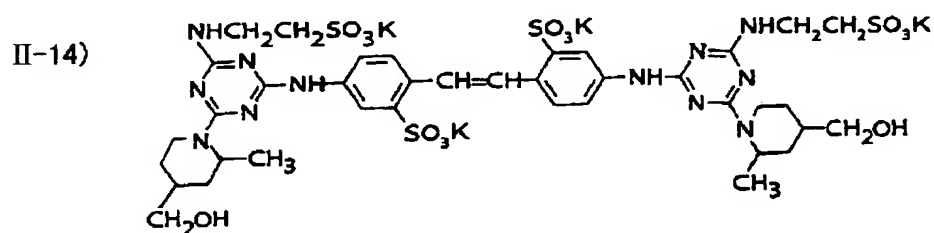
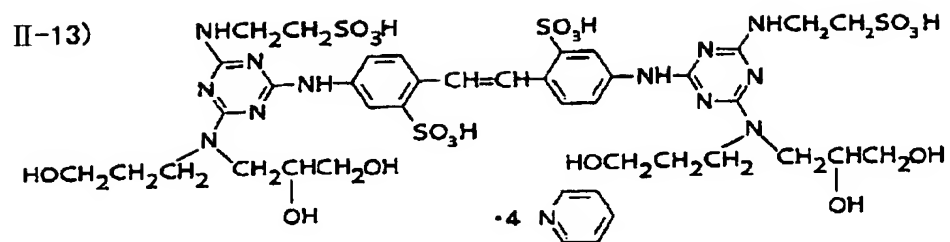
【化 2 4】



【0059】

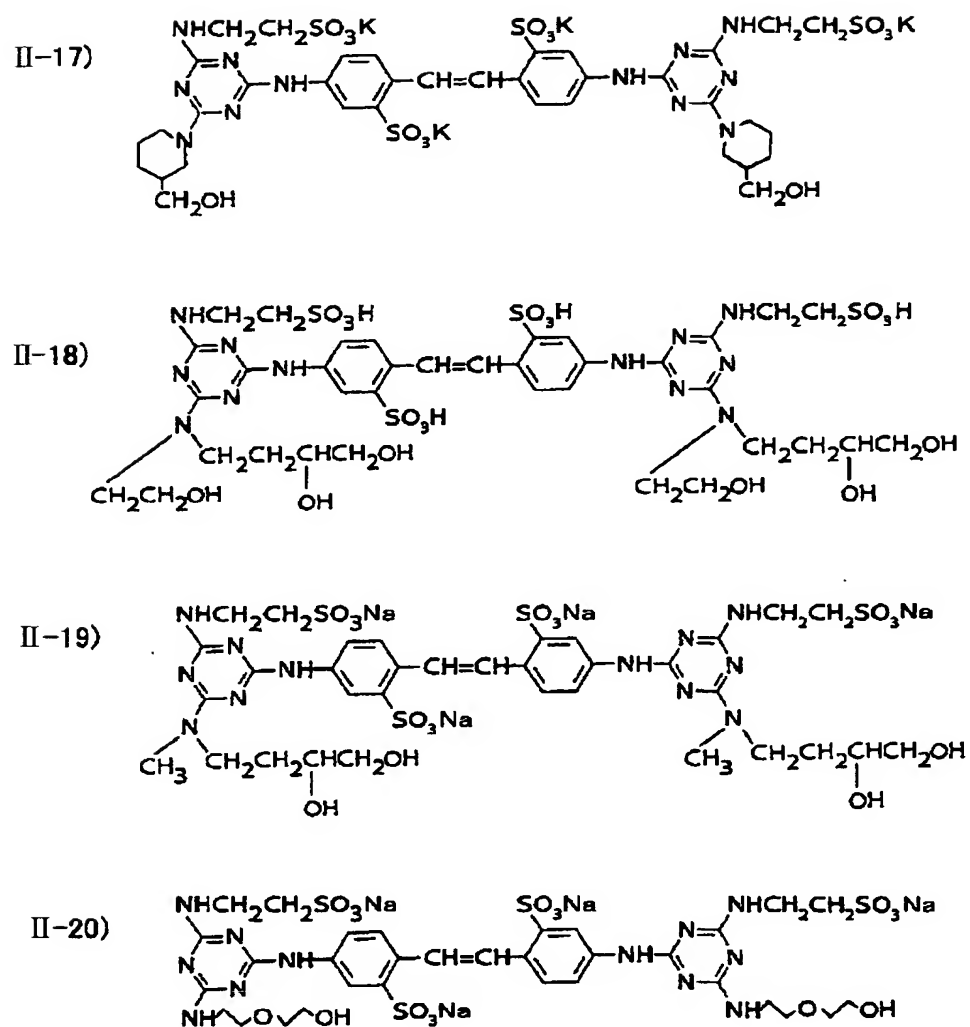


【化 25】



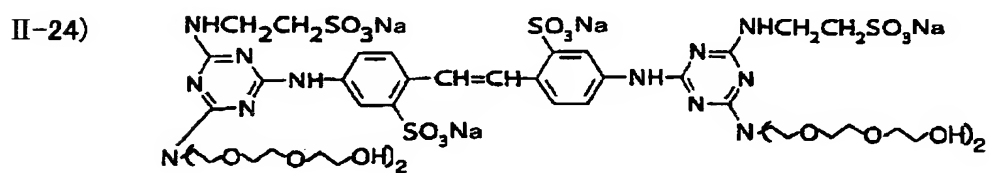
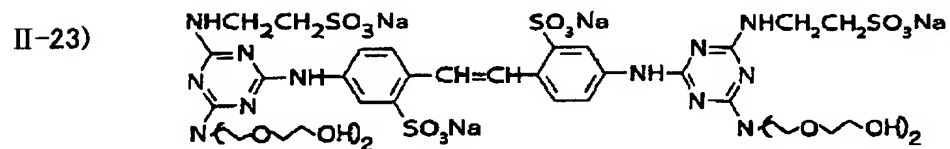
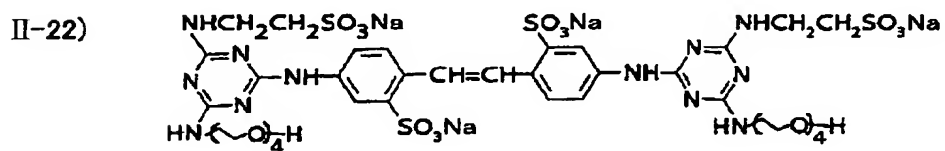
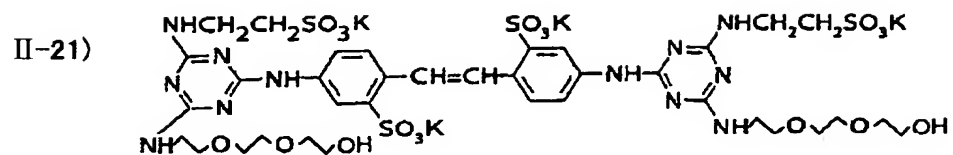
【0060】

## 【化 26】



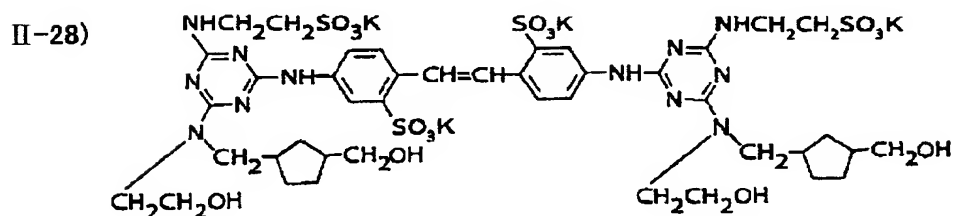
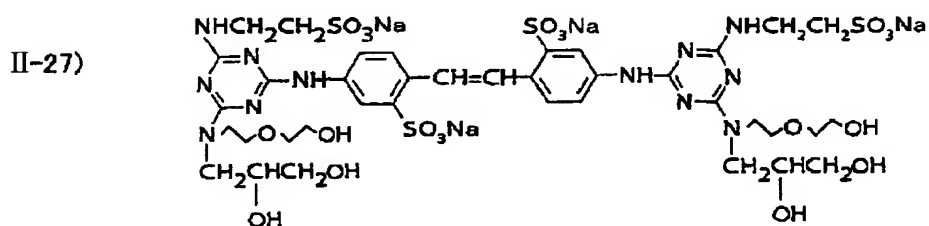
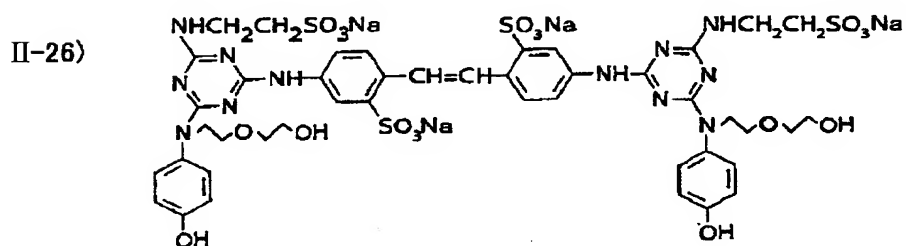
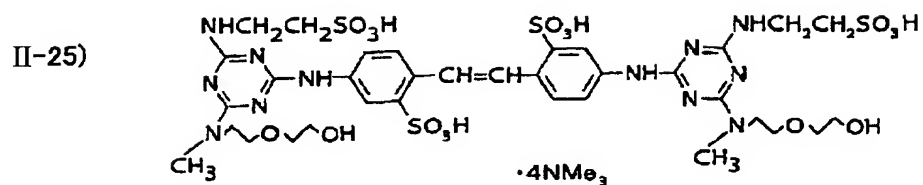
【0061】

【化 27】



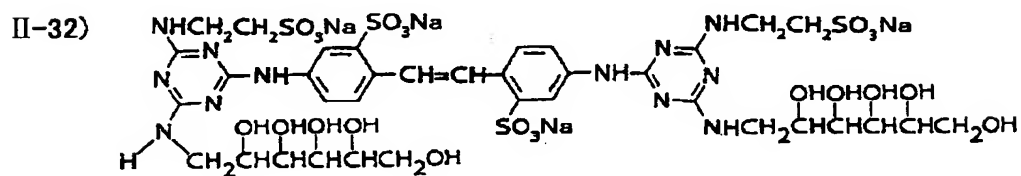
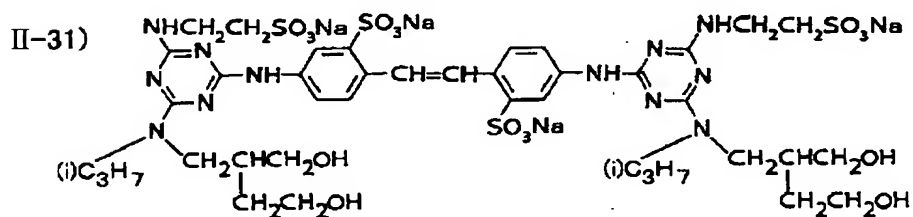
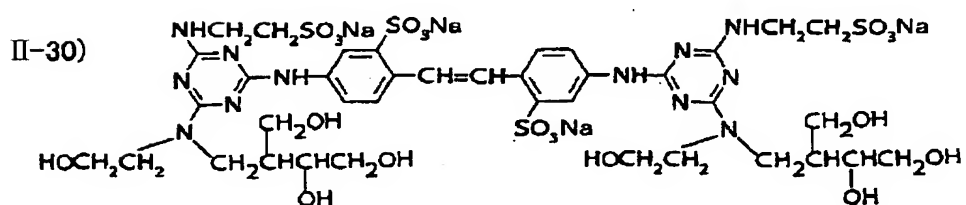
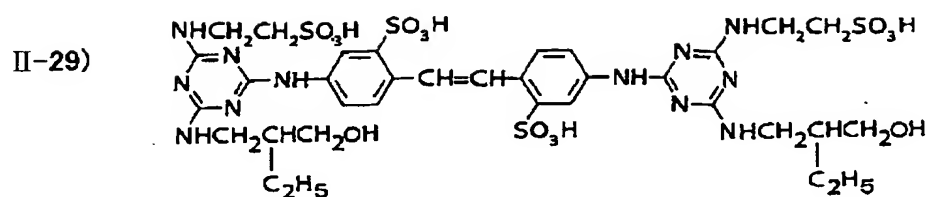
【0062】

【化 28】



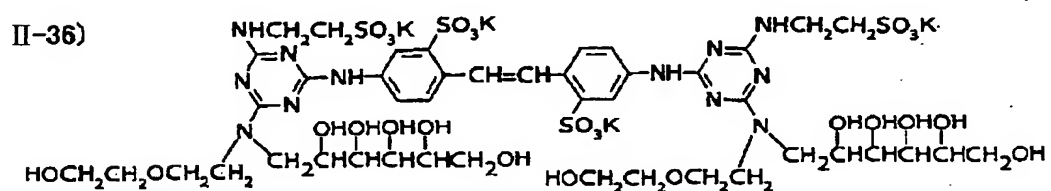
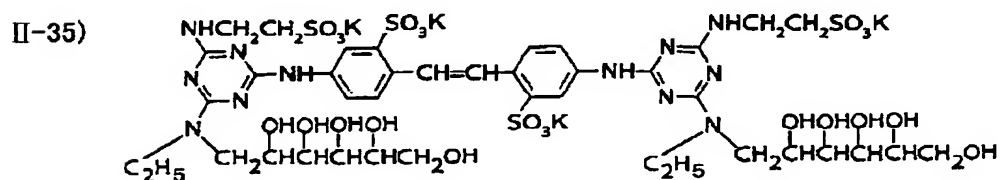
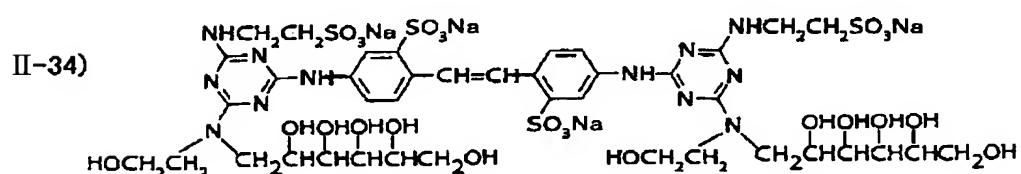
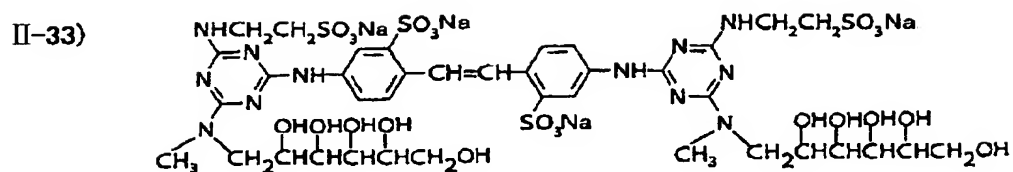
【0063】

【化 29】



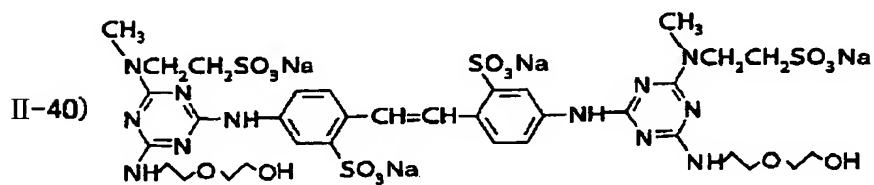
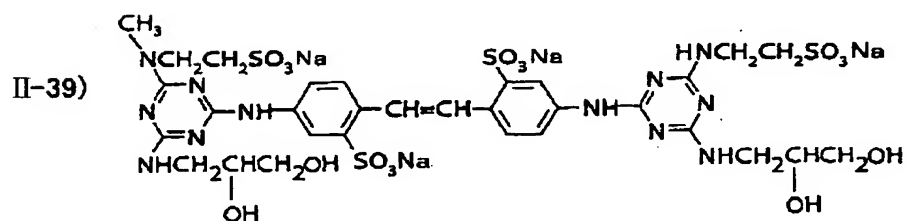
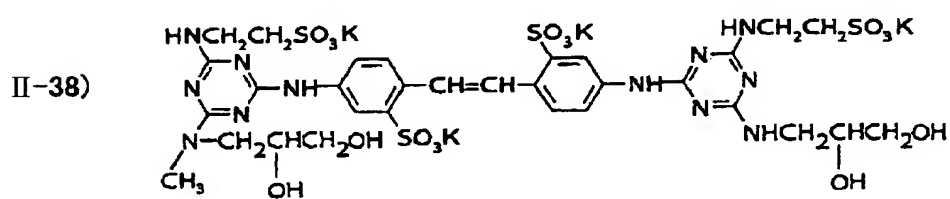
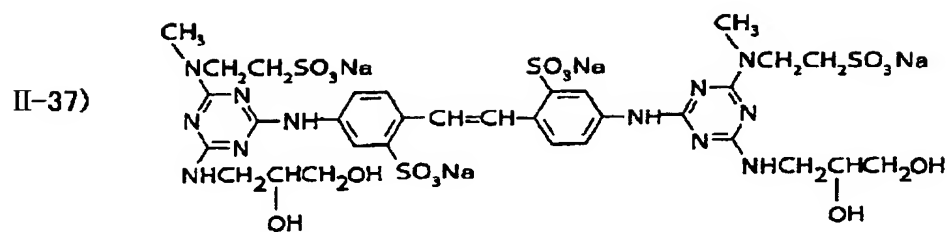
【0064】

【化 30】



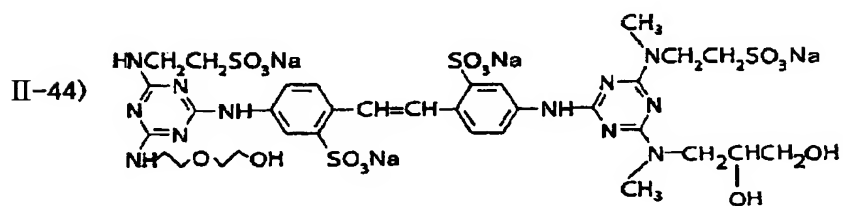
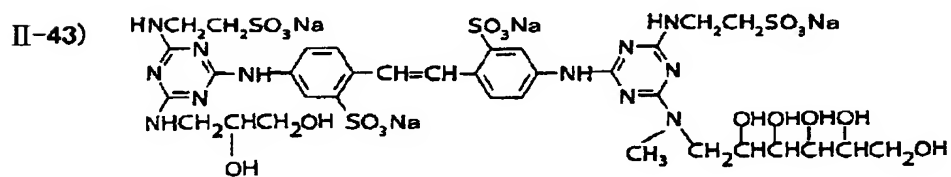
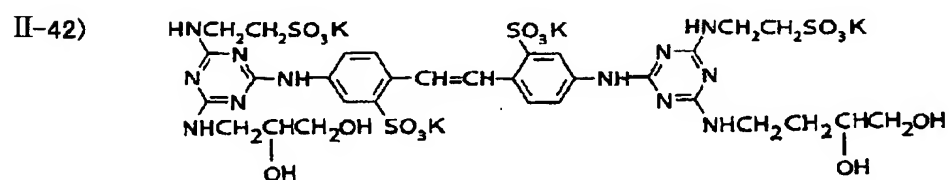
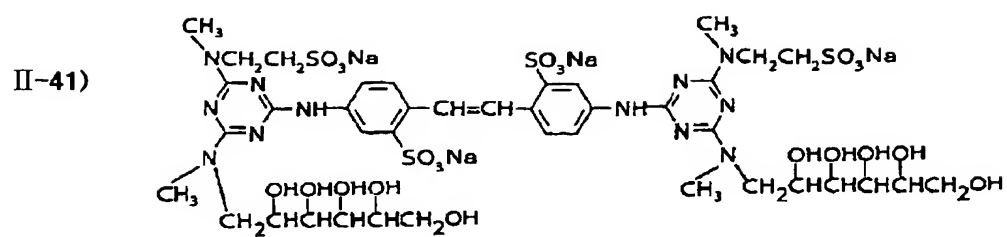
【0065】

【化 3 1】



【0066】

【化 3 2】

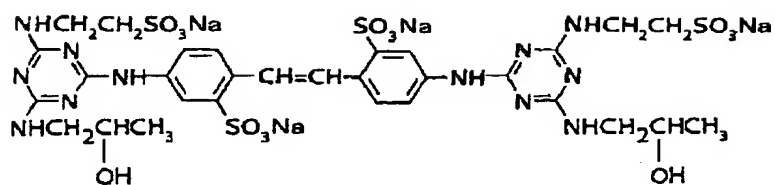


【 0 0 6 7 】

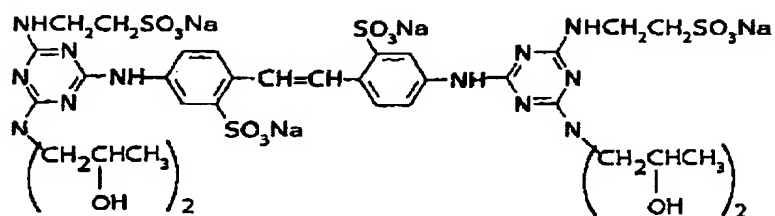


【化 33】

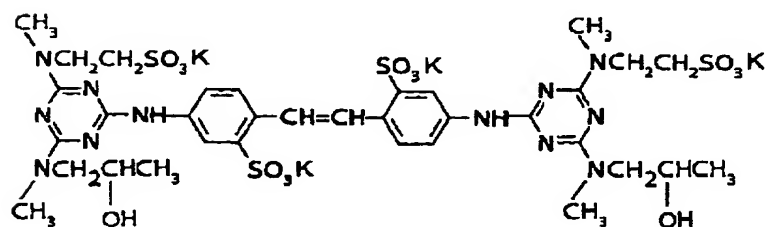
II-45)



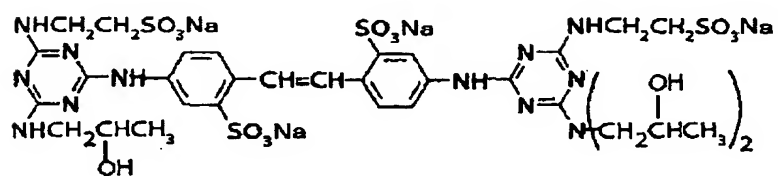
II-46)



II-47)

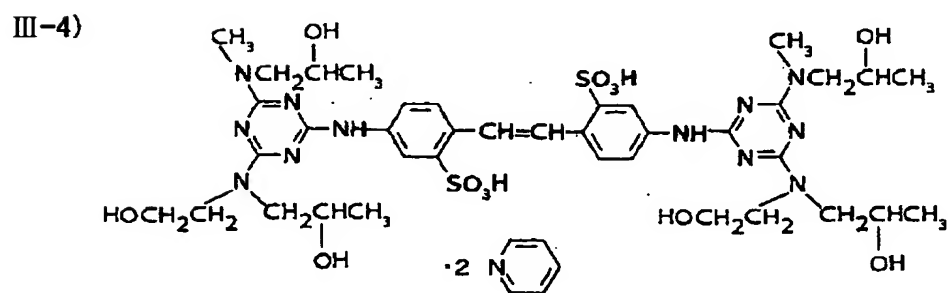
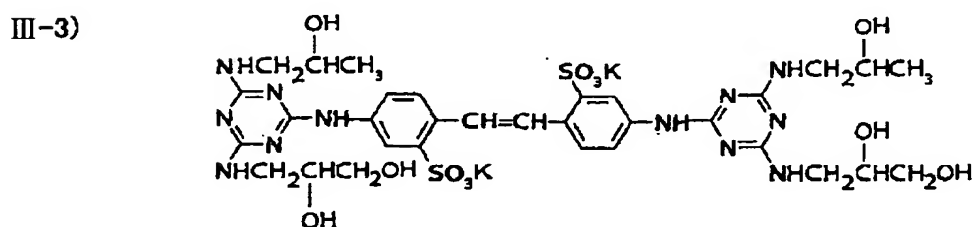
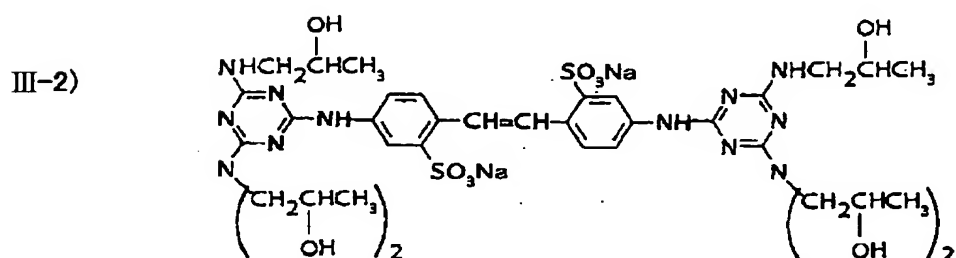
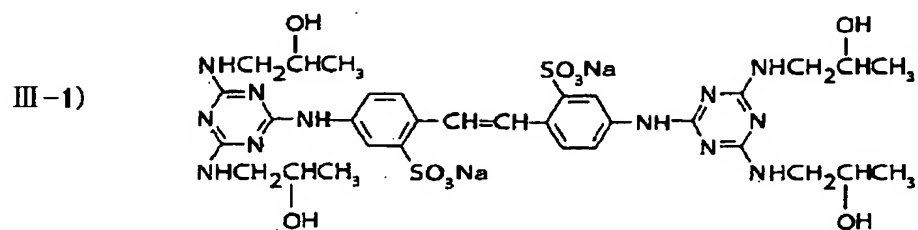


II-48)



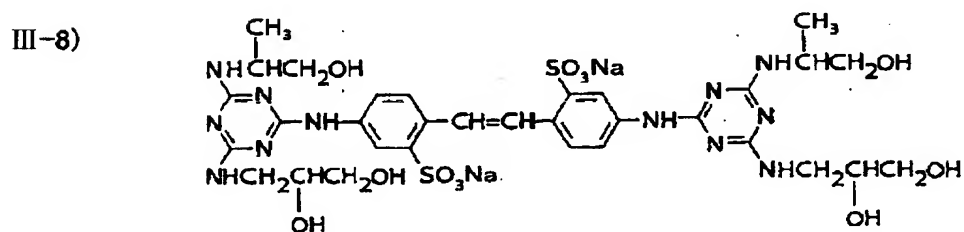
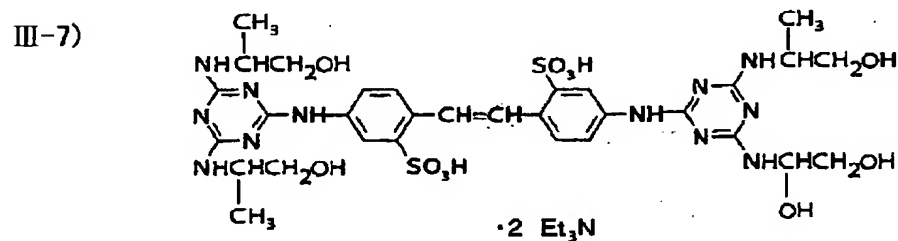
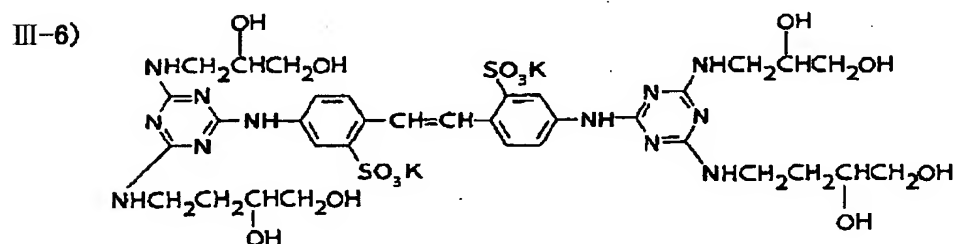
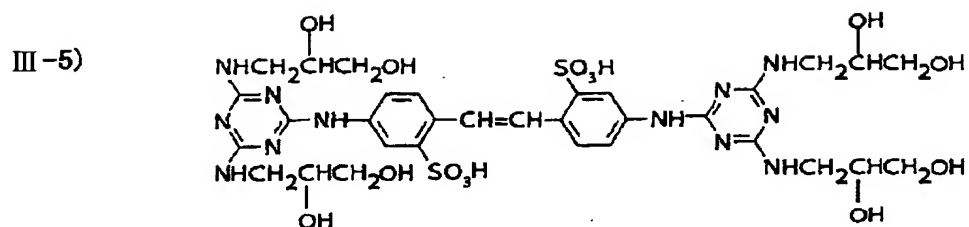
【0068】

【化 3 4】



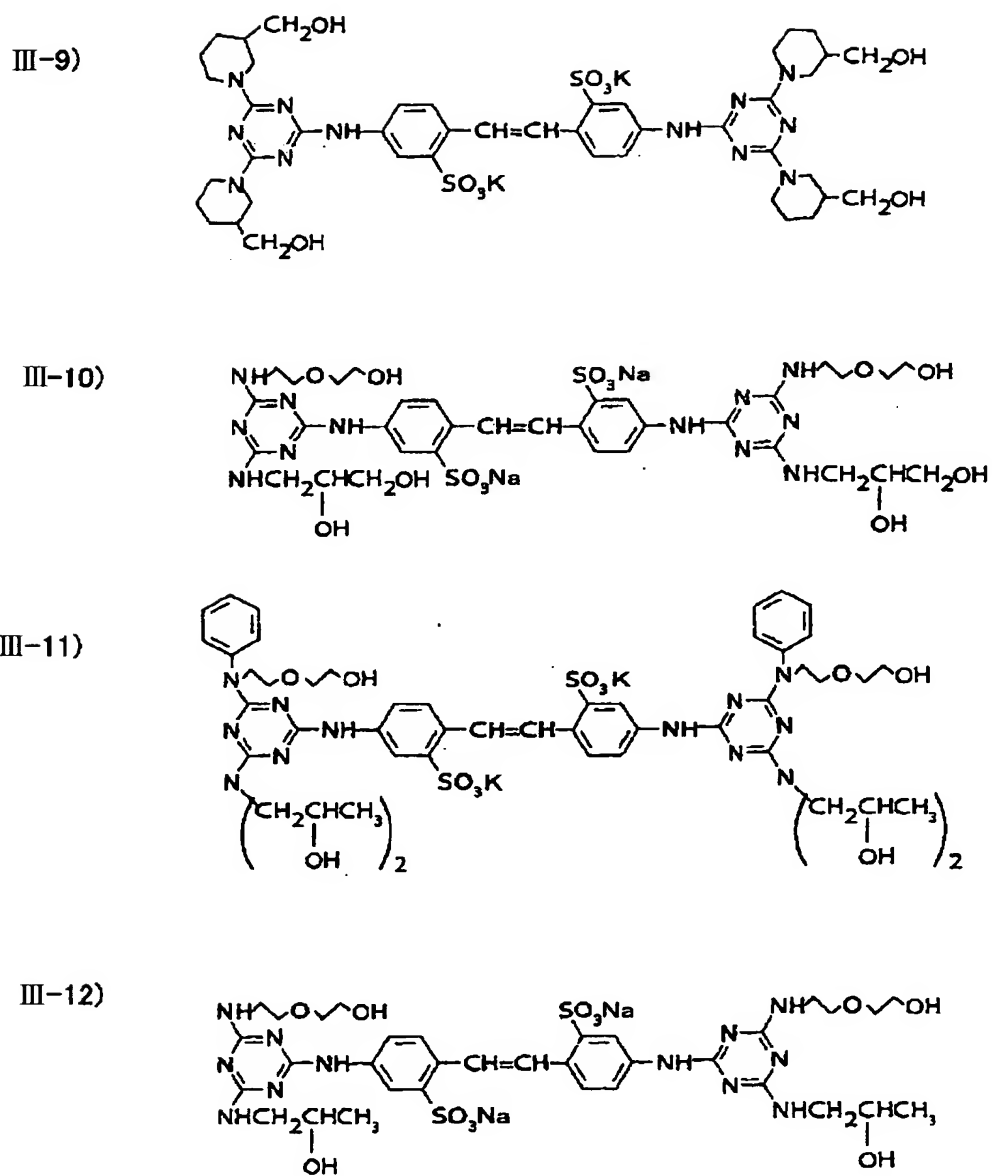
【0069】

【化 3 5】



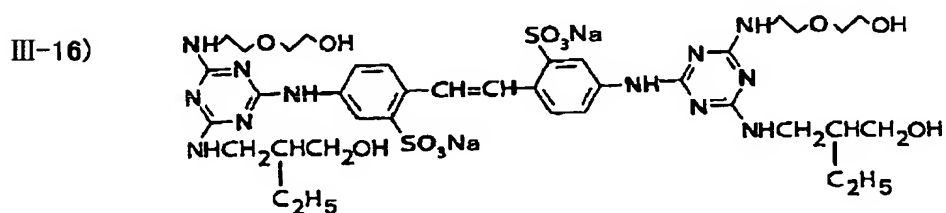
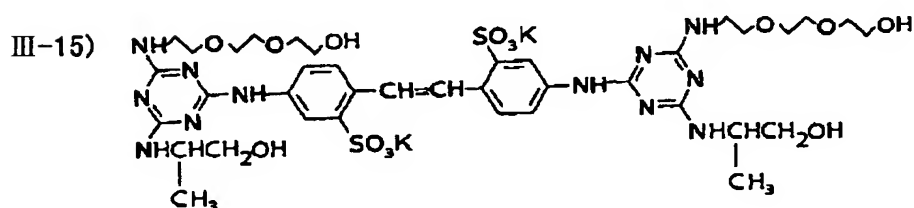
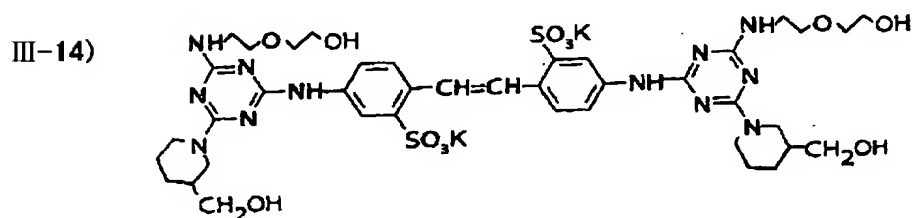
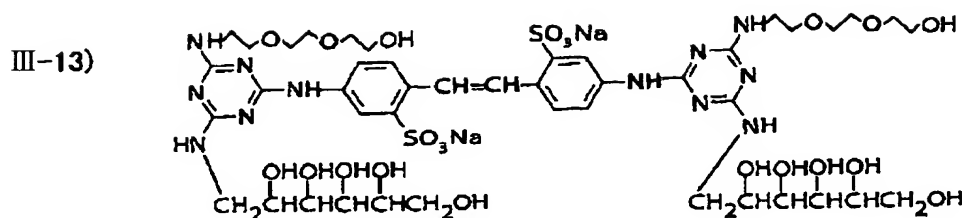
【0070】

【化 3 6】



【0071】

## 【化 37】



## 【0072】

これらの内、エッジ汚染の改良効果という点から、化合物 I-1 ~ I-17 が特に好ましい。

## 【0073】

本発明の漂白定着濃縮組成物には、緩衝剤を添加するのも好ましい。緩衝剤は意図する pH により選択されるが好ましい化合物としては、一般式 (IV) で表されるジカルボン酸、酢酸等の化合物が挙げられる。

## 【0074】

一般式 (I V)  $R(COOM)_2$

一般式 (I V) において、Rは単結合又は2価の基を表し、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基を表す。Rが表す好ましい2価の基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アルキレンチオアルキレン基、シクロアルキレン基およびフェニレン基である。これらのアルキレン基およびアルケニレン基の炭素数は、1～6で、水酸基又はカルボキシル基が置換してもよい。また、アルキレンオキシアルキレン基及びアルキレンチオアルキレン基を構成するアルキレン基は炭素数が1～4で、さらに単素数1～3のアルキル基が1～2個置換してもよい。シクロアルキレン基およびフェニレン基には、単素数1～3のアルキル基、水酸基、カルボキシル基が1～2個置換していてもよく、そのシクロアルキレン基の炭素数は、1～7である。

## 【0075】

一般式 (I V) で表されるジカルボン酸の具体例には、グリコール酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、コハク酸等が挙げられるが、本発明に用いられる一般式 (I V) の化合物はこれらに限定されない。また、これらは2種以上の化合物を併用してもよい。緩衝剤の化合物の添加量は漂白定着組成物1リットルあたり0.005mol～4.0molが好ましく、さらに好ましくは0.05mol～1.5molである。

## 【0076】

漂白定着濃縮組成物には、脱銀促進性を有する化合物を添加して、処理の迅速化と銀除去性能の向上を図ることができる。この目的に適した化合物には、特開平8-297356号及び特開平8-137070号の各公報に開示された1, 2, 4-トリアゾリウム-3-スルフィド型のメソイオン化合物 (例えば1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-スルフィドなど)、特開平8-292510号公報に開示された $RSO_2M$  (Rはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基) 型のスルフィン酸類 (例えばフェニルスルフィン酸など) および特開平9-005964号公報に開示された3-メルカプト-1, 2

、4-トリアゾール型のメルカプト化合物（例えば3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール-1-メチルスルホン酸など）であり、これらの1つ以上を0.001~0.1 mol/Lの濃度で添加することができる。

#### 【0077】

また、漂白定着濃縮組成物には、銀スラッジの生成を防止するために、銀塩形成性の化合物を添加することができる。この目的に適した化合物には、特開平8-204980号公報に開示されたグアニジンのN-アミノ置換又はN-アルコキシ置換誘導体（そのほかにアルキル基などが置換してもよい、例えばN-（ジ-n-ブチルアミノプロピル）グアニジン、N-（ジ-n-プロピルアミノエチル）グアニジンなど）、特開平9-211820号公報に開示された2-メルカプトアゾール誘導体及び2-メルカプトピリミジン誘導体（例えば2-メルカプト-5-アセトアミドチアジアゾール、2-メルカプト-4-メチル-5-アミノピリミジンなど）であり、これらの1つ以上を0.001~0.1 mol/Lの濃度で漂白定着組成物中に添加することができる。

#### 【0078】

次に漂白定着濃縮組成物の濃縮率について述べる。濃厚液体処理組成物の濃厚化の度合いを示す実用的な尺度として「濃縮率」が通常用いられる。濃縮率は、処理組成物を水で希釈して目的とする処理液を調製したときに完成した処理液のものと液体処理組成物に対する体積比によって表す。したがって、同一組成の濃縮型処理組成物であっても、その「濃縮率」は、厳密には使用液の濃度によって異なることになる。本明細書では、とくに断らない限り、「濃縮率」の基準となる使用液として、鉄イオンが0.2 mol/L濃度になる漂白定着液を基準として用い、濃縮率は、この基準濃度の漂白定着液を調製するための希釈倍率で示している。本発明における漂白定着濃縮組成物の好ましい濃縮率は少なくとも1以上5.0以下であり、より好ましくは1.2~3の濃縮率である。

#### 【0079】

本発明に係わる漂白定着組成物のpHは3~8が好ましく、4~7がより好ましい。pHがこれより低いと漂白能は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと漂白が遅れる。pHを調整する

ためには、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、重炭酸塩、アンモニア、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を添加することができる。

#### 【0080】

また、漂白定着濃縮組成物には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。漂白定着濃縮組成物には、保恒剤として亜硫酸塩（例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウムなど）、重亜硫酸塩（例えば重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウムなど）やメタ重亜硫酸塩（例えばメタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウムなど）等の亜硫酸イオン放出性化合物、前記記載の p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有させてもよい。その場合は、これらの化合物の添加量は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約 0.02～0.8 mol/L であることが好ましい。漂白定着濃縮組成物の保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸、カルボニル重亜硫酸付加物又はその他のカルボニル化合物等を添加しても良い。

#### 【0081】

チオ硫酸塩としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウムなどが用いられる。

又、亜硫酸塩としては、亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸アンモニウムなどが用いられる。

#### 【0082】

本発明に係わる漂白定着濃縮組成物は、硝酸塩を含有する場合、より良好に本発明の効果を奏する。硝酸塩としては、アルカリ及び／又はアンモニウム硝酸塩を用いればよく、漂白定着濃縮組成物の長期高温保存中における亜硫酸塩、アミノポリカルボン酸鉄錯塩の、溶解安定性、保存安定性が優れるために、前記脱炭酸反応等の発生もなく、本発明効果をより良好に奏することが出来る。添加する硝酸塩は、アミノポリカルボン酸鉄錯塩に対し、5～10 mol % の範囲が好ましい。



## 【0083】

本発明に係わる漂白定着濃縮組成物の補充量は、 $1\text{ m}^2$  当たり  $20\text{ ml} \sim 250\text{ ml}$ 、好ましくは  $30\text{ ml} \sim 200\text{ ml}$  である。カラーペーパーの場合の漂白時間は、10秒から1分である。処理温度はカラーネガ、カラーリバーサルフィルム及びカラーペーパーともに  $25^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  である。

## 【0084】

次に、カラー現像処理、処理液および工程について説明する。

カラー現像処理は、発色現像、脱銀、水洗又は安定化、および安定化の各工程からなる。発色現像工程には、発色現像処理組成物から現像補充液および現像液が調製されて用いられる。その中には、カラー現像主薬を含有するが、好ましい例は公知の芳香族第1級アミン発色現像主薬、とくに p-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

## 【0085】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-メチルアニリン
- 3) 4-アミノ-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アニリン
- 5) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-3-メチルアニリン
- 6) 4-アミノ-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)-3-メチルアニリン
- 7) 4-アミノ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)-3-メチルアニリン

## 【0086】

- 8) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル)-3-メチルアニリン
- 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アニリン
- 10) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -メトキシエチル)-3-メチルアニリン

リン

11) 4-アミノ-N-( $\beta$ -エトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン

12) 4-アミノ-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン

13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン

#### 【0087】

上記 p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましい主薬としては例示化合物 5), 6), 7), 8) 及び 12) であり、その中でも化合物 5) と 8) が多用される。また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの塩の形である。発色現像処理剤組成物は、使用に際して水と定められた比率で混合されて現像補充液（またはさらに希釈した現像液）の形の使用液にして用いるが、使用液中の該芳香族第 1 級アミン現像主薬の濃度は現像液 1 リットル当たり好ましくは 2 mmol ~ 200 mmol、より好ましくは 12 mmol ~ 200 mmol、更に好ましくは 12 mmol ~ 150 mmol である。

#### 【0088】

発色現像液には、通常ヒドロキシルアミン誘導体又はその塩あるいは、N-アルキルヒドロキシルアミン又はその塩を加えることが多いが、保恒剤としては、アルカノールアミン類、ヒドロキシルアミン誘導体、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、糖類、ポリエチレンジアミン類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効である。

#### 【0089】

これらは、特開昭 63-4235 号、同 63-30845 号、同 63-21647 号、同 63-44655 号、同 63-53551 号、同 63-43140 号

、同 63-56654 号、同 63-58346 号、同 63-43138 号、同 63-146041 号、同 63-44657 号、同 63-44656 号、米国特許第 3,615,503 号、同 2,494,903 号、特開昭 52-143020 号、特公昭 48-30496 号などの各公報又は明細書に開示されている。処理剤組成物を構成する場合に、これらの補恒剤は主薬とは別のパートとして構成するのが好都合のことが多い。

#### 【0090】

発色現像液は、通常塩素イオンを  $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充液には添加不要のことが多い。臭素イオンの含有に関しても塩素イオンの場合と同じ事情にある。発色現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では  $1 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  程度、プリント材料の処理では、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  以下である。

#### 【0091】

現像処理される感光材料がカラー印画紙の場合は、画面の背景の白地が白いことが重要な画質特性なので、スチルベン系蛍光増白剤、とくにジ(トリアジルアミノ)スチルベン系や、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系の蛍光増白剤を発色現像液に添加することもある。このスチルベン系蛍光増白剤は、発色現像液のほか、脱銀液あるいは感光材料のいずれにも添加できる。発色現像液中に含ませる場合は、その好適濃度は  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  であり、より好ましくは  $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  である。発色現像液や現像補充液は pH 9.5 以上、より好ましくは 10.0 ~ 12.5 で用いられる。pH を安定に保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。

#### 【0092】

緩衝剤としては、上記の炭酸塩の外に、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩

、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。該緩衝剤の量は、希釈調製した発色現像補充液中の濃度が、 $0.01 \sim 2 \text{ mol/L}$ 以上、特に $0.1 \text{ mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ となるように組成物中に添加される。

#### 【0093】

発色現像組成物には、その他の発色現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、エチレンジアミンN, N-ジ琥珀酸、N, N-ジ(カルボキシラート)-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ琥珀酸、トランスシロヘキサンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

#### 【0094】

これらのキレート剤の量は発色現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1リットル当り  $0.1 \text{ g} \sim 10 \text{ g}$  程度になるように添加する。

#### 【0095】

発色現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、数多くの公報に表わされる公知のチオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

#### 【0096】

また、発色現像液には、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、アルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例として挙げるができる。又、ポリアルキレングリコール類、アルキルスルホン酸、アリアルスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。以上、本発明の漂白定着濃縮組成物と組み合わせて用いられる発色現像組成物及びそれから調製される発色現像補充液又は現像液について説明した。

#### 【0097】

発色現像の処理温度は、現像処理される感光材料がカラーペーパーの場合は、30～55℃であり、好ましくは35～55℃であり、より好ましくは38～45℃である。現像処理時間は、5～90秒であり、好ましくは、15～60秒である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m<sup>2</sup>当たり15～600mlが適当であり、好ましくは30～180mlである。

#### 【0098】

また、本発明の漂白定着濃縮組成物は、カラー現像処理の脱銀工程に用いられるが、脱銀工程の構成は、次に示すように色々な形態を取ることが可能である。本発明の漂白定着濃縮組成物は、漂白定着補充液に調製されて漂白定着槽に添加され、通常この工程のみで脱銀工程が構成されるが、下記に示すように漂白あるいは定着工程が付加されることもある。

#### 【0099】

代表的なカラー現像処理の脱銀工程の構成

(工程1) 漂白定着

(工程2) 漂白-漂白定着

(工程3) 漂白-漂白定着-定着

(工程4) 定着ー漂白定着

(工程5) 漂白定着ー定着

【0100】

また、これらの漂白、漂白定着、定着工程の個々の工程は、必要により複数浴に仕切られて、カスケード方式を採用することもある。漂白定着濃縮組成物およびそれから得られる処理液の組成、漂白定着工程の温度、処理時間などの条件についてはすでに説明したが、この工程について若干の補足を行う。

【0101】

本発明に係る漂白定着濃縮組成物を用いた漂白定着液は、長時間、連続的な処理を行う場合は、エアレーションを実施することが写真性能を安定に保持するので好ましい。エアレーションには当業界で公知の手段が使用でき、空気の吹き込みやエゼクターを利用した空気の吸収などが実施できる。空気の吹き込みに際しては、微細なポアを有する散気管を通じて、液中に空気を放出させることが好ましい。このような散気管は、活性汚泥処理における曝気槽等に、広く使用されている。しかし、過度のエアレーションは、処理液成分の無用な酸化をもたらすので避ける必要がある。エアレーションに関しては、イーストマン・コダック社発行のZ-121、ユージング・プロセス・C-41第3版(1982年)、BL-1～BL-2頁に記載の事項を利用できる。漂白能を有する処理液を用いた処理に於いては、攪拌がされていることが好ましく、その実施には特開平3-33847号公報の第8頁、右上欄、第6行～左下欄、第2行に記載の内容が、そのまま利用できる。

【0102】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂液、漂白定着液、定着液のいずれ

においても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

#### 【0103】

本発明の処理方法の実施に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載の通り、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

#### 【0104】

漂白定着等の脱銀処理後、水洗又は水洗代替安定液処理、安定液処理あるいはその両方を行うのが一般的である。水洗又は水洗代替安定処理（以下、水洗又は水洗代替安定処理を水洗処理として述べる）工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカップラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。

#### 【0105】

このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は3～15が好ましく、特に3～10が好ましい。多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この様な問題の解決策として、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソ

チアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同 61-120145 号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭 61-267761 号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986 年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982 年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986 年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

#### 【0106】

更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤として EDTA に代表されるキレート剤を用いることができる。以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずに直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した膜 pH に調製するための緩衝剤や、アンモニウム化合物が挙げられる。

#### 【0107】

また、残存するマゼンタカプラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ピルビンアルデヒドなどのアルデヒド類、米国特許第 4786583 号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平 2-153348 号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第 4921779 号に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、欧州特許公開公報第 504609 号、同 519190 号などに記載のアゾリルメチルアミン類などが添加される。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防黴性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防黴剤を用いることができる。更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。

#### 【0108】

本発明に係わる処理方法において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭 57-8543 号、同 58-14834 号、同 60-220345 号公報等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。その他、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい



態様である。

### 【0109】

脱銀処理後に用いられる水洗液又は安定液としていわゆるリンス液も同様に用いられる。水洗水又は安定液の好ましい pH は 4～10 であり、更に好ましくは 5～8 である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には 20℃～50℃、好ましくは 25℃～45℃である。水洗又は安定液処理の工程に続いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平 3-157650 号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

### 【0110】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

### 【0111】

#### 実施例 1

・シングルパート漂白定着濃縮組成物の作成：充填量 1000 ml

表 1、2 に示す Fe (II) 価比率となるようにアミノポリカルボン酸鉄 (II) 錯塩又は硫酸第 1 鉄をそれぞれ加え、以下に示す漂白定着濃縮組成物を調整し、ポリエチレンボトル (HDPE ボトル) に漂白定着濃縮組成物を空隙率 20% で充填し、シングルパート漂白定着濃縮包装体 (キット) を作成した。

### 【0112】

#### 漂白定着濃縮組成物の調整

亜硫酸アンモニウム (40 wt / vol %)	0.58 mol
チオ硫酸アンモニウム (75 wt / vol %)	1.1 mol
アミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩	表 2 に記載

アミノポリカルボン酸鉄 (I I) 錯塩

表 2 に記載

本発明の化合物

表 2 に記載

p H

5. 5

水を加えて 1 L とし、p H はアンモニア水溶液又は 50 % 硫酸を用いて調整した。

#### 【0113】

上記、アミノポリカルボン酸鉄 (I I) 錯塩は硫酸第 1 鉄・7 水和物と硫酸第 1 鉄に対して 1. 05 倍 m o l のアミノポリカルボン酸を水に溶解し、攪拌することで作成した。

#### 【0114】

上記キットを気温 50℃ の環境下で 2 週間保存した。保管後のキットを水で 2. 0 倍に希釈して漂白定着液補充液を作成した。さらに、これらの補充液を用いて実際のカラーペーパー感光材料でのランニング処理を行った。また、この漂白定着液補充液をタンク液にも使用した。

#### 【0115】

##### ・露光及び現像処理

現像処理のカラーペーパー感光材料には、コニカカラー Q A ペーパータイプ A 7 (コニカ社製) を用い、ネガフィルムから像様露光して使用した。

#### 【0116】

現像処理は、上記露光済み試料を下記に示す工程で処理した。また、現像処理機はコニカ社製自動現像機 N P S - 808 G O L D を使用した。処理としては 1 日あたり 0. 2 R づつ、2 R になるまでランニング処理を行い、以下について評価した。2 R とは漂白定着液タンク容量分の漂白定着補充液が 2 倍量補充されることを意味する。

#### 【0117】

##### 処理工程

	処理温度	処理時間	タンク容量	補充量
発色現像	39. 8℃	22 秒	12. 5 L	80 m l / m <sup>2</sup>
漂白定着	38. 0℃	22 秒	12. 3 L	80 m l / m <sup>2</sup>

安定化-(1) 32.0℃ 22秒 11.8 L  
 安定化-(2) 32.0℃ 22秒 11.8 L  
 安定化-(3) 32.0℃ 22秒 11.8 L 180 ml/m<sup>2</sup>  
 乾燥 60~80℃ 30秒

## 【0118】

安定化は(3)→(2)→(1)への向流方式である

発色現象及び安定化のタンク液処方及び補充液処方について以下に示す。

## 【0119】

発色現象液: 1 L 当たり

	タンク液	補充液
ポリエチレングリコール#4000	15.0 g	15.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0 g	10.0 g
塩化カリウム	4.0 g	—
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン硫酸塩	6.0 g	11.5 g
N,N-ビス(スルホエチル)ヒドロキシルアミンジナトリウム塩	4.0 g	8.0 g
炭酸カリウム	33.0 g	33.0 g
ジエチレントリアミン五酢酸	11.0 g	11.0 g
pH	10.25	12.2

水を加えて1 Lとし、pHは水酸化カリウムまたは50%硫酸を用いて調整した。

## 【0120】

安定化液: 1 L 当たり

	タンク液=補充液
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸3ナトリウム	3.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.5 g
o-フェニルフェノール	0.1 g
チノパールSFP	0.5 g

亜硫酸ナトリウム 0.5 g

pH 8.0

水を加えて 1 L とし、pH はアンモニア水溶液または 50 % 硫酸を用いて調整した。

### 【0121】

#### 評価

##### ・エッジ汚染評価

ランニング処理 2 R 終了後、未露光のコニカカラー QA ペーパータイプ A7 ペーパーを L 版 50 枚処理し、その 50 枚を束ねて、端部の反射 Blue 濃度を X-rite 濃度計により 4 辺全て（4 カ所）測定し、その平均値を求めた。

### 【0122】

#### 評価基準

◎：反射 Blue 濃度 0.10 以下。

○：反射 Blue 濃度 0.10 を超えて 0.15 以下。

△：反射 Blue 濃度 0.15 を超えて 0.20 以下。実用上の許容レベル

×：反射 Blue 濃度 0.20 を超えて 0.25 以下。

××：反射 Blue 濃度 0.25 を超える。

### 【0123】

EDTA-Fe·NH<sub>4</sub>：エチレンジアミン四酢酸鉄（III）アンモニウム

DTPA-Fe·NH<sub>4</sub>：ジエチレントリアミン五酢酸鉄（III）アンモニウム

s, s-EDDS-Fe·NH<sub>4</sub>：エチレンジアミンジコハク酸鉄（III）アンモニウム

EDTA-4H：エチレンジアミン四酢酸

を各々示す。

s, s-EDDS-Fe·NH<sub>4</sub> は、光学異性体の s, s 体を使用した。

### 【0124】

【表 1】

	アミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ) 錯塩		アミノポリカルボン酸鉄(Ⅱ) 錯塩		Fe[Ⅱ] 価 比率 mol%	本発明化合物		エッジ汚染評価		備考
	化合物	添加量 (mol)	化合物	添加量 (mol)		化合物	添加量 (mmol)	反射 Blue 濃度	評価	
No. 1	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	なし	0	0	なし	0	0.35	××	比較例
No. 2	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	なし	0	0	1-1	0.5	0.29	××	比較例
No. 3	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	なし	0	0	1-1	1	0.26	××	比較例
No. 4	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	なし	0	0	1-1	2	0.26	××	比較例
No. 5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	なし	0	0	1-1	3	0.25	××	比較例
No. 6	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	なし	0	0	1-1	4	0.25	××	比較例
No. 7	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	2.4	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	0.6	20	なし	0	0.29	××	比較例
No. 8	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.8	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.2	40	なし	0	0.28	××	比較例
No. 9	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	なし	0	0.27	××	比較例
No. 10	DTPA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	DTPA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	なし	0	0.27	××	比較例
No. 11	EDDS-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDDS-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	なし	0	0.27	××	比較例
No. 12	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.2	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.8	60	なし	0	0.26	××	比較例
No. 13	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	0.6	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	2.4	80	なし	0	0.26	××	比較例
No. 14	なし	0	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	100	なし	0	0.26	××	比較例
No. 15	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	2.4	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	0.6	20	1-1	2	0.22	×	比較例
No. 16	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.8	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.2	40	1-1	2	0.21	×	比較例
No. 17	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	0.5	0.18	△	本発明
No. 18	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	1	0.16	△	本発明
No. 19	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	0.14	○	本発明
No. 20	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	3	0.12	○	本発明
No. 21	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	4	0.1	◎	本発明
No. 22	DTPA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	DTPA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	0.13	○	本発明
No. 23	EDDS-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDDS-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	0.13	○	本発明
No. 24	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.2	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.8	60	1-1	2	0.12	○	本発明
No. 25	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	0.6	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	2.4	80	1-1	2	0.1	◎	本発明
No. 26	なし	0	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	3	100	1-1	2	0.08	◎	本発明

【0125】

【表 2】

	アミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ) 錯塩		アミノポリカルボン酸鉄(Ⅱ) 錯塩		Fe[Ⅱ] 価比率 mol%	本発明化合物		エッジ汚染評価		備考
	化合物	添加量 (mol)	化合物	添加量 (mol)		化合物	添加量 (mmol)	反射 Blue 濃度	評価	
No. 27	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-2	2	0.14	○	本発明
No. 28	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-3	2	0.14	○	本発明
No. 29	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-4	2	0.13	○	本発明
No. 30	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-5	2	0.13	○	本発明
No. 31	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-6	2	0.14	○	本発明
No. 32	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-7	2	0.13	○	本発明
No. 33	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-8	2	0.14	○	本発明
No. 34	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-9	2	0.14	○	本発明
No. 35	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-10	2	0.13	○	本発明
No. 36	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-11	2	0.13	○	本発明
No. 37	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-12	2	0.14	○	本発明
No. 38	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-13	2	0.14	○	本発明
No. 39	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-14	2	0.13	○	本発明
No. 40	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-15	2	0.13	○	本発明
No. 41	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-16	2	0.13	○	本発明
No. 42	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	I-17	2	0.13	○	本発明
No. 43	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	II-1	2	0.18	△	本発明
No. 44	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	II-9	2	0.19	△	本発明
No. 45	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	II-20	2	0.17	△	本発明
No. 46	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	II-45	2	0.17	△	本発明
No. 47	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	II-46	2	0.17	△	本発明
No. 48	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	III-1	2	0.19	△	本発明
No. 49	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	III-3	2	0.19	△	本発明
No. 50	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	III-5	2	0.19	△	本発明
No. 51	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	III-8	2	0.19	△	本発明
No. 52	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	III-10	2	0.19	△	本発明

## 【0126】

表1、2から明らかなように、アミノポリカルボン酸鉄錯塩のFe[Ⅱ] 価比率が50モル%以上であり、かつ、一般式(I)、(Ⅱ)又は(Ⅲ)で表される化合物を添加した本発明の構成を用いることで、相乗効果が発揮されていることが確認できる。Fe[Ⅱ] 価比率は、50モル%以上において比率が高くなるほど良好であり、80モル%以上である場合、より好ましい。アミノポリカルボン酸鉄錯塩の種類としては、いずれを用いても良好に効果を奏する。

## 【0127】

また、本発明の化合物として一般式(I)で表される化合物の例示化合物I-1～I-17を用いた場合、より良好に効果を奏し、且つ添加量は、多いほど良好であることが判る。

## 【0128】

## 実施例 2

実施例 1 の実験 No. 19 と同様の方法で、組成物の pH のみを変化させて、漂白定着濃縮包装体（キット）を作成し、実施例 1 と同様に、高温保存を行った後、ランニング処理を実施して、エッジ汚染を評価した。その際、pH は、アンモニア水溶液又は 50% 硫酸で調節した。

結果を表 3 に示す。

【0129】

【表 3】

	アミノポリカルボン酸鉄 (Ⅲ) 錯塩		アミノポリカルボン酸鉄 (Ⅱ) 錯塩		Fe[Ⅱ]価 比率	本発明化合物		pH	エッジ汚染評価		備考
	化合物	添加量 (mol)	化合物	添加量 (mol)		化合物	添加量 (mmol)		反射 Blue 濃度	評価	
No. 19	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	5.5	0.14	○	本発明
No. 61	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	3	0.18	△	本発明
No. 62	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	3.5	0.16	△	本発明
No. 63	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	4	0.15	○	本発明
No. 64	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	5	0.14	○	本発明
No. 65	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	6	0.13	○	本発明
No. 66	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	7	0.15	○	本発明
No. 67	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	7.5	0.17	△	本発明
No. 68	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	EDTA-Fe·NH <sub>4</sub>	1.5	50	1-1	2	8	0.18	△	本発明

【0130】

これから明らかとなおり、pH 4～7 の範囲でより良好に本発明の効果を奏することが判る。

【0131】

## 実施例 3

実施例 1 の実験 No. 19 と同様の方法で、さらに硝酸塩を表 3 に示すとおり添加して漂白定着濃縮包装体（キット）を作成した。実施例 1 と同様に、高温保存を行った後、ランニング処理を実施して、エッジ汚染を評価した。

結果を表 4 に示す。

【0132】

【表 4】

	硝酸塩	アミノポリカルボン酸 鉄錯塩に対するmol%	エッジ汚染評価		備考
			反射Blue濃度	評価	
No.19	なし	7	0.14	○	本発明
No.71	硝酸ナトリウム	7	0.12	○	本発明
No.72	硝酸カリウム	7	0.11	○	本発明
No.73	硝酸アンモニウム	3	0.12	○	本発明
No.74	硝酸アンモニウム	4	0.11	○	本発明
No.75	硝酸アンモニウム	5	0.08	◎	本発明
No.76	硝酸アンモニウム	7	0.07	◎	本発明
No.77	硝酸アンモニウム	10	0.09	◎	本発明
No.7	硝酸アンモニウム	12	0.12	○	本発明

## 【0133】

これから明らかなとおり、硝酸塩を用いた場合、より良好に本発明効果を奏することが分かる。さらには、硝酸塩の添加量としては、アミノポリカルボン酸鉄錯塩に対するモル比率を5～10%にすることが、本発明の効果を奏する上でより好ましいことが判る。

## 【0134】

## 【発明の効果】

本発明によれば、迅速処理、低補充化された現像処理工程において発生してしまう感光材料中に残留する分光増感色素による汚染トラブル、特に、高温下での長期保存により劣化した漂白定着用濃縮組成物を用いて現像処理を行ったときに発生するエッジ汚染の発生を効果的に抑制でき、そして、連続処理安定性に優れ、且つ長期保存安定性に優れた漂白定着濃縮組成物およびそれを用いる処理方法を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】迅速処理、低補充化された現像処理工程において発生してしまう感光材料中に残留する分光増感色素による汚染トラブル、特に、高温下での長期保存により劣化した漂白定着用濃縮組成物を用いて現像処理を行ったときに発生するエッジ汚染の発生を効果的に抑制することである。

【解決手段】少なくとも1種のアミノポリカルボン酸鉄錯体、少なくとも1種のチオ硫酸塩、及び特定構造の含窒素化合物を含むシングルパート構成のハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物であって、該濃縮組成物中の前記鉄錯体のFe [II] 価比率が50モル%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用漂白定着濃縮組成物である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 5 3 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社